



Tiago André Oliveira Alves

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de novos produtos explosivos para aplicações subterrâneas e sísmicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso,
Senior Product Process Implementation and Support Technologist da
Empresa Orica Mining Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva,
Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de
Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2017

Tiago André Oliveira Alves

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de novos produtos explosivos
para aplicações subterrâneas e sísmicas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso,
Senior Product Process Implementation and Support Technologist da
Empresa Orica Mining Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva,
Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de
Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Desenvolvimento de novos produtos explosivos para aplicações subterrâneas e sísmicas

Copyright © Tiago André Oliveira Alves, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor”.

Agradecimentos

Gostaria de iniciar a apresentação deste trabalho, agradecendo a todas as pessoas que, pelo seu contributo, me ajudaram a concretizar este trabalho.

À Orica Mining Services Portugal S.A. por me ter concedido a oportunidade de realizar este estágio.

À Engenheira Beatriz Afonso, orientadora da presente dissertação, pelo acompanhamento do meu trabalho e disponibilidade demonstrada para a discussão e esclarecimento de muitas das questões que foram surgindo ao longo deste estudo, permitindo-me assim complementar e desenvolver novas capacidades quer a nível técnico, quer a nível pessoal.

Ao Doutor Alexandre Paiva, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelas sugestões e pela informação facultada.

Agradeço também a todos os colaboradores da empresa, que me proporcionaram uma boa experiência e uma estadia agradável e ainda pelos ensinamentos transmitidos.

Aos meus amigos de curso e percurso académico, pela amizade, disponibilidade e companhia, em todos os momentos. Em especial ao Tiago, David, Duarte e António.

À Mariana, um agradecimento especial, pelo amor, apoio, força e motivação, transmitidos em todos os momentos.

Por fim quero agradecer à minha família e em especial aos meus pais e irmão, pelo incentivo e apoio pessoal e académico e pelos valores fundamentais que me transmitiram.

A vós dedico todo este trabalho.

Resumo

Com a globalização, o grande desafio que é colocado às empresas, é sem dúvida a competitividade. No sector dos produtos explosivos para aplicações civis, também a inovação e a melhoria constante dos produtos e serviços, são essenciais.

O presente trabalho consiste no desenvolvimento de novas formulações de emulsões explosivas: encartuchadas, utilizadas na prospeção geofísica através de métodos sísmicos, e a granel, para utilizações de desmonte subterrâneo. Foram ainda realizados testes de verificação de características e propriedades de uma emulsão explosiva encartuchada, ainda na fase de implementação no mercado, destinada a aplicações de pré-corte.

Foram realizadas produções laboratoriais de formulações, medindo o seu desempenho através das velocidades de detonação, de forma a obter uma formulação sísmica com as características pretendidas.

No âmbito da resolução de necessidades inerentes às aplicações subterrâneas, foram produzidas e testadas com recurso a métodos distintos, novas formulações explosivas, com e sem sensibilidade ao detonador, de forma a encontrar formulações que permitam obter o desempenho pretendido.

Relativamente ao produto explosivo a granel, sensível ao detonador, após terem sido efetuados diferentes testes laboratoriais, o produto foi produzido industrialmente e posteriormente aplicado em mina, confirmando o seu bom desempenho em todos os aspetos críticos.

Palavras-chave: Emulsões Explosivas; Formulações; Aplicações sísmicas; Emulsões Explosivas a granel

Abstract

With globalization, companies are facing a big challenge which is without a doubt competitiveness. In the explosive products for mining, quarrying and construction sectors, a constant innovation and improvement in products and services is essential.

The present work consists of developing new formulations of explosive emulsions: packaged emulsions, used on geophysical prospection through seismic methods, and in bulk emulsions, used in underground operations. In addition, verification tests of characteristics and properties of a packaged explosive emulsion, for pre-splitting applications and that is still in the market implementation phase, were performed.

To obtain seismic formulations with the required properties, several laboratorial tests with diverse formulations were performed and analyzed, by measuring the performance with velocities of detonation.

Within the scope of solving inherent necessities of underground applications, new cap and booster sensitive bulk explosive products were prepared and tested by several methods, to find formulations that comply with the desired performance.

Regarding cap sensitive bulk explosive, after several different laboratorial tests, the product was industrially manufactured and posteriorly applied in the mine. Product application and blast results confirmed good performance in all critical aspects.

Keywords: Explosive Emulsions; Formulations; Seismic applications; Bulk Emulsion Explosives

Índice de Matérias

1. Enquadramento e objetivos do trabalho	1
2. Introdução.....	3
2.1 Empresa.....	3
2.2 Explosivos	5
2.2.1 Definição	5
2.2.2 História	5
2.2.3 Classificação de explosivos	6
2.2.4 Detonação e Deflagração	8
2.2.5 Explosivos civis	9
2.2.6 Sistemas de iniciação	12
2.3 Emulsões	14
2.3.1 Considerações gerais sobre emulsões.....	14
2.3.2 Desagregação das emulsões	15
2.4 Emulsões explosivas	16
2.4.1 Definição	16
2.4.2 Desenvolvimento de emulsões explosivas	16
2.4.3 Classificação de emulsões explosivas.....	18
2.4.4 Matérias-Primas e aditivos.....	19
2.4.4.1 Agente Comburente	19
2.4.4.2 Agente Combustível	19
2.4.4.3 Agente emulsionante.....	20
2.4.4.4 Agente Sensibilizante	21
2.4.4.5 Alumínio granulado.....	21
2.4.4.6 Ureia	22
2.4.5 Propriedades e características	22
2.4.5.1 Viscosidade	22
2.4.5.2 Massa volúmica.....	23
2.4.5.3 Tamanho das partículas	23
2.4.5.4 Velocidade de detonação	24

2.4.5.5 Balanço de oxigênio	24
3. Materiais e métodos	25
3.1 Materiais	25
3.2 Métodos	25
3.2.1 Preparação de matriz.....	25
3.2.2 Preparação de produto final.....	25
3.2.3 Determinação da distância de propagação	25
3.2.4 Velocidade de detonação	26
3.2.5 Teste de classificação 1.5.....	26
3.2.6 Teste do duplo tubo	26
3.2.7 Análise microscópica da matriz	26
3.2.8 Determinação da massa volúmica.....	27
3.2.9 Determinação da viscosidade aparente.....	27
3.2.10 Determinação da percentagem de água na matriz.....	27
3.2.11 Determinação da percentagem de óleo na matriz.....	27
3.2.12 Determinação da percentagem de alumínio no produto.....	27
4. Resultados e Discussão	29
4.1 Emulsões Encartuchadas	29
4.1.1 Formulação Sísmica	29
4.1.2 Emulsão encartuchada X.....	31
4.1.2.1 Teste às cápsulas.....	31
4.1.2.2 Teste de permanência.....	32
4.1.2.3 Iniciação com cordão detonante (5 g/m).....	34
4.1.2.4 Teste do duplo tubo.....	35
4.2 Emulsões a granel	37
4.2.1 Emulsão explosiva Y.....	37
4.2.1.1 Formulações.....	37
4.2.1.2 Velocidades de detonação	38
4.2.1.3 Testes de propagação.....	38
4.2.1.4 Produção industrial.....	40

4.2.1.4.1 Preparação e produção	40
4.2.1.4.2 Análises	41
4.2.1.4.3 Testes para marcação CE	42
4.2.2 Emulsão explosiva Z	43
4.2.2.1 Formulação.....	43
4.2.2.2 Óleos	43
4.2.2.3 Produção laboratorial	44
4.2.2.4 Microscópio	45
4.2.2.5 Teste de classificação 1.5	46
4.2.2.6 VOD	47
5. Conclusões.....	49
6. Trabalho futuro	51
7. Referências Bibliográficas.....	53
Anexo I – Resultados	i
Apêndice I – Procedimentos Internos	ii

Índice de Figuras

Figura 1 - Quadro resumo da classificação de produtos explosivos segundo a velocidade de reação e sensibilidade. ¹	7
Figura 2 - Triângulo do explosivo. ⁸	8
Figura 3 – Dinamite. ⁸	10
Figura 4 - ANFO. ⁸	10
Figura 5 - Hidrogéis. ⁸	10
Figura 6 - Emulsão explosiva. ⁸	11
Figura 7 - Reforçador. ⁸	11
Figura 8 - Detonador eléctrico. ⁸	12

Figura 9 - Detonador não-elétrico. ⁸	13
Figura 10 - Cordão detonante. ⁸	14
Figura 11 - Processos de desagregação de emulsões.....	15
Figura 12 - Bolhas de gás. ⁸	21
Figura 13 - Microesferas de plástico. ⁸	21
Figura 14 - Microesferas de vidro. ⁸	21
Figura 15 - Cápsulas para enchimento de emulsão sísmica.	29
Figura 16 - Tubo usado na determinação das VOD sísmicas.	29
Figura 17 - Resultado das placas de testemunho para as amostras após 1 dia(I), 3 dias (II), 6 dias (III) e 8 dias (IV) de imersão em água.	34
Figura 18 - Teste de iniciação de X Ø22mm com cordão detonante (5g/m).	34
Figura 19 - Representação gráfica do perfil de deformação dos vários tubos de testemunho. .	36
Figura 20 - Cartuchos onde não houve propagação.	39
Figura 21 - Exemplo de preparação de teste de propagação.....	39
Figura 22 - Determinação da VOD em tubo de ferro.	42
Figura 23 -Imagem microscópica da matriz da formulação ZA com ampliação 50x.	45
Figura 24 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZB com ampliação 50x.	45
Figura 25 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZC com ampliação 50x.	45
Figura 26 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZD com ampliação 50x.	45
Figura 27 - Imagem microscópica da matriz do produto S com ampliação 50x.	45
Figura 28 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZE com ampliação 50x.	45
Figura 29 - Montagem de teste 1.5 a uma formulação de Z.	46
Figura 30 - Resultado após detonação do detonador.....	46
Figura 31 - Cartuchos usados na determinação de VOD das formulações Z.	47
Figura 32 - Partes sobrantes dos cartuchos após detonação incompleta.	47
Figura 33 – Cartucho com formulação Z com detonador aplicado.	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais produtos produzidos nas instalações.	4
Tabela 2 - Características das diferentes reações desenvolvidas por produtos explosivos. ¹	9
Tabela 3 – Agentes emulsionantes e sensibilizantes usados na produção das diferentes formulações sísmicas.	30
Tabela 4 - Velocidades de detonação médias para as formulações A, B e C com diferentes massas volúmicas.	30
Tabela 5 – VOD e temperatura ambiente nos vários testes.	33
Tabela 6 - Temperatura ambiente, temperatura do cartucho e VOD média a quente e à temperatura ambientes de X Ø22mm com iniciação de cordão detonante (5 g/m).	34
Tabela 7 - Lotes e massas volúmicas dos produtos utilizados e temperaturas ambiente e do cartucho utilizados no teste do duplo tubo.	35
Tabela 8 - Deformação dos diferentes tubos de testemunho.	36
Tabela 9 - Resumo das VODs para cada formulação Y.	38
Tabela 10 - Resultados dos testes de propagação às formulações A e D.	39
Tabela 11 - Resultados do teste de propagação às formulações B e E.	39
Tabela 12 - Percentagem de água e óleo na matriz de Y (produção industrial).	41
Tabela 13 - Percentagem de alumínio no produto final de Y (produção industrial).	41
Tabela 14 - Massa volúmica e temperatura de três amostras de Y.	42
Tabela 15 - VODs, temperatura ambiente e da amostra nos testes da marcação CE.	43
Tabela 16 - Viscosidades aparentes medidas nas produções laboratoriais de Z.	44
Tabela 17 - Placas de testemunho das formulações Z após teste.	46
Tabela 18 - VODs obtidas para as diferentes formulações Z comparativamente ao S.	48

Lista de Abreviaturas

VOD – Velocidade de detonação

PETN – Pentrite

G.R.G. – Grande recipiente para granel

1.Enquadramento e objetivos do trabalho

A presente dissertação, para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química e Bioquímica, foi realizada no âmbito de um estágio na Unidade Fabril da empresa Orica Mining Services Portugal, S.A.

Sendo a capacidade de inovação das empresas um dos fatores de competitividade determinante para o seu crescimento e sustentabilidade nos mercados globais, este trabalho insere-se na temática de desenvolvimento de novos produtos explosivos para diferentes aplicações. Foram objeto de estudo quatro emulsões explosivas distintas: uma formulação de emulsão explosiva encartuchada para aplicação sísmica, emulsão explosiva encartuchada e duas formulações de emulsão explosiva a granel.

I. Desenvolvimento de uma formulação para aplicação sísmica

Um dos inúmeros métodos de prospeção de petróleo denomina-se método sísmico. Este método consiste em gerar ondas elásticas através de fontes artificiais, onde podem ser utilizados explosivos, e através de equipamentos sofisticados, como por exemplo geofones e sismógrafos, detetar a presença de potenciais poços de petróleo. O objetivo desta investigação consiste em encontrar uma formulação sísmica, restringida a algumas recomendações em termos de desempenho, e dos materiais a utilizar na sua composição, condicionados à sua disponibilidade no local.

II. Testes de desenvolvimento a um produto encartuchado

Quando o objetivo de desmonte de maciços rochosos, pressupõe o isolamento da área a desmontar do restante maciço envolvente, ou se pretenda obter um contorno definido, são utilizadas diversas técnicas, nomeadamente o pré-corte.

Na execução da técnica de pré-corte, podem ser utilizados cartuchos de explosivo ligados por cordão detonante entre si, cujas características encontramos no explosivo encartuchado X.

No âmbito da verificação das propriedades e desempenho esperado deste produto, em diferentes condições de aplicação, foram desenvolvidos diversos testes.

III. Emulsões explosiva a granel

Em algumas minas existe a possibilidade de reatividade do solo com o nitrato de amónio, um dos componentes principais das emulsões explosivas. Com o intuito de ter um produto adequado a esta aplicação específica, estudou-se o desenvolvimento de uma nova formulação (Y). Este novo produto, para efeitos de comparação, pretende-se que tenha características semelhante a um produto a granel atualmente produzido na Orica, a formulação S.

Com vista à alteração do tipo de bombagem, de Diafragma para bombagem de Pistão, foi proposto o desenvolvimento de nova formulação (Z), adequada à utilização pretendida. Para tal havia a necessidade de apresentar uma solução que permitisse melhorar as condições de segurança de transporte, armazenamento e manuseamento, com a consequente alteração da classificação de risco do explosivo de 1.1D para 1.5D.

2. Introdução

2.1 Empresa

A SEC – Sociedade de Explosivos Cíveis, S.A. surgiu em 1993 tendo como acionistas a CUF e AUSTIN POWDER, multinacional americana na área dos explosivos. Em 2011, a ORICA Corporate adquiriu todo o capital da SEC.

A Orica é uma multinacional Australiana, fundada em 1870 com o propósito de fornecer explosivos às minas a céu aberto de ouro. Ao longo dos anos, tem vindo a adquirir várias empresas a nível mundial, alargando o âmbito do seu negócio de produtos químicos, a produtos de consumo e serviços de mineração.

Atualmente esta multinacional sediada em Melbourne é cotada em bolsa. Tem operações em mais de 50 países, clientes em mais de 100 países e conta com aproximadamente 14.000 colaboradores.

A Orica Mining Services é líder, a nível mundial, no fabrico e comercialização de produtos explosivos industriais e sistemas de iniciação. Oferece soluções para diferentes tipos de ambientes de escavação e outros, nomeadamente: explorações mineiras, pedreiras, obras de âmbito geotécnico (como túneis, valas e taludes) e indústria do gás e petróleos.

A Orica Mining Services Portugal, S.A. é o maior fabricante nacional de explosivos, destacando-se o volume de vendas das emulsões que a coloca como o maior fabricante ibérico deste produto. A missão da Orica centra-se em fornecer soluções avançadas para o desmonte de rochas com recurso a explosivos que vão ao encontro das necessidades específicas e expectativas dos seus clientes, procurando obter os melhores desempenhos técnicos e ambientais, aliados à viabilidade económica dessas soluções.

A atividade da Orica Portugal centra-se no fabrico e comercialização de explosivos civis, com utilização predominantemente no desmonte de meios geológicos rochosos em pedreiras, obras ou minas. A empresa tem a sua sede e instalações fabris localizadas em Aljustrel, onde fabrica emulsões (a granel e encartuchadas) e ANFO, e armazena grande parte das substâncias explosivas que posteriormente comercializa, sendo uma parte armazenada no paiol que possui em Castro Daire, Viseu. Para além dos produtos produzidos em Aljustrel, a empresa comercializa ainda dinamites e toda a gama de detonadores e cordão detonante, provenientes de outras fábricas do grupo.

A Orica Portugal focaliza a sua produção nas emulsões explosivas e complementarmente produz ANFO a granel. A produção global da fábrica é de cerca de 12.000 Ton/ano, correspondendo as emulsões explosivas a 95% do total produzido. As emulsões explosivas que regularmente são produzidas, têm classificação 1.1D e identificam-se na tabela seguinte.

Tabela 1 - Principais produtos produzidos nas instalações.

Produtos	Descrição	Aplicações/Mercados
1	Emulsão explosiva encartuchada, robusta e sensível ao detonador	Pedreiras de Carvão, Minas de Superfície e Pedreiras
2	Emulsão explosiva encartuchada com cordão detonante e sensível ao detonador	Superfície
3	Emulsão explosiva encartuchada de máxima potência, resistente à água e sensível ao detonador	Minas, Superfície, Pedreiras e Construção civil
4	Emulsão explosiva encartuchada, leve e de elevada energia	Pedreiras de Carvão, Minas de superfície e Minas
5	Emulsão explosiva de elevada potência, sensível ao detonador	Minas, Superfície e Geral
6	Emulsão explosiva bombeada a granel e sensível ao detonador	Minas de superfície e Minas

A fábrica é composta por unidades de produção de emulsão explosiva e de produção de ANFO e dispõe ainda de duas unidades, de encartuchamento e embalamento.

2.2 Explosivos

2.2.1 Definição

Os produtos explosivos são compostos químicos ou misturas, que quando iniciados por uma fonte de energia (calor) ou mecânica (choque ou fricção) se podem decompor bruscamente libertando um grande volume de gases a alta pressão e temperatura. Quando são utilizados explosivos em aplicações mineiras, a energia libertada na detonação é utilizada na realização de trabalho, sob a forma de rotura e fragmentação de rocha.¹

2.2.2 História

O primeiro explosivo descoberto e usado pelo Homem foi a pólvora negra. A descoberta deste explosivo remonta ao século III A.C. e é atribuída aos Chineses, porém os Árabes também reclamam para si tal feito. Embora não exista uma conclusão definitiva sobre a origem da descoberta pensa-se que tenha sido uma obra do acaso, um acidente ao invés do resultado de uma investigação sistemática com o objetivo de dar uma resposta a alguma necessidade.

Em 1803, o químico britânico, Edward Howard, produziu pela primeira vez fulminato de mercúrio, um composto altamente sensível à fricção e ao impacto. Esta descoberta teve um papel fundamental, pois promoveu os primeiros passos para o desenvolvimento dos detonadores atuais.

Em 1845, o químico italiano Ascanio Sobrero produziu pela primeira vez nitroglicerina a partir de glicerina, dando início à era dos explosivos modernos. A nitroglicerina é um explosivo líquido de elevada perigosidade devido à sua fácil iniciação térmica ou mecânica.

O maior passo na história dos explosivos teve na autoria o sueco Alfred Nobel, em 1865 através do seu conhecimento profundo do processo de combustão explosiva, transformou a perigosa nitroglicerina em dinamite, um explosivo simultaneamente poderoso e seguro. A Dinamite é uma mistura explosiva composta por 75% de nitroglicerina e 25% de um agente estabilizante. Nobel inventou ainda o detonador de fulminato de mercúrio usado para iniciar a dinamite o que potenciou o crescimento exponencial da produção de nitroglicerina.

Alfred Nobel, no fim da sua vida, entristecido com o crescente uso dos explosivos que criou de forma bélica, tentou “compensar” a humanidade deixando toda a sua fortuna à fundação Nobel edificando através desta o prémio Nobel.

No início do século XX, principalmente devido à primeira guerra mundial foram inventados novos e mais poderosos como o TNT, o Tretel e o RDX.

Os explosivos são usados em todos os tipos de armamento civil ou militar, porém o seu uso pacífico abrange uma vasta gama de aplicações, tais como pedreiras, minas, prospecção sísmica, abertura de canais, construção de estradas, vias férreas, no aprofundamento dos portos, pirotecnia, etc. ^{1,2}

2.2.3 Classificação de explosivos

Todos os explosivos químicos são compostos por componentes oxidantes (ou uma substância que forneça oxigênio) e componentes combustíveis (ou uma substância que fornece energia à reação).

Do ponto de vista da sua composição, os explosivos podem ser divididos em misturas ou substâncias explosivas. Misturas explosivas, ou explosivos de natureza física, apresentam as fases combustível e oxidante misturadas intimamente, mas separadas fisicamente, que depois reagem para formar o produto. As duas fases devem encontrar-se misturadas homogeneamente e com reduzido tamanho de partícula, para favorecerem a velocidade reação. Nas substâncias explosivas os elementos oxidante e combustível encontram-se quimicamente ligados na mesma molécula, a separação entre as fases lê-se na escala de nanómetros. A reação neste caso dá-se de uma forma muito mais rápida que nos explosivos de duas fases, conduzindo a uma acentuada velocidade de detonação (VOD).

Apesar de existirem diferentes tipos de classificações para caracterizar produtos explosivos, considerando como fator de comparação a potência e velocidade da reação, podemos agrupá-los em Baixos e Altos explosivos.

Os baixos explosivos são produtos que se decompõem a uma velocidade inferior à velocidade do som. Os altos explosivos decompõem-se a velocidades supersónicas, gerando-se uma onda de choque.

Tendo em conta a sensibilidade à iniciação, no que concerne ao potencial de um explosivo detonar quando sujeito a impacto, calor ou fricção, podemos classificar os altos explosivos em primários, secundários e terciários.

Os explosivos primários são caracterizados pela sua fácil iniciação através de um pequeno estímulo, sendo considerados os mais sensíveis. Este tipo de explosivos apresenta um uso limitado devido à sua alta sensibilidade e ao seu baixo desempenho, sendo por norma usados como iniciadores em detonadores. Como exemplos de explosivos primários temos o fulminato de mercúrio, azida de chumbo e azida de prata.

Os explosivos secundários não detonam facilmente, precisam de ser iniciados por estímulos muito mais fortes. A decomposição química deste tipo de explosivos está associada a uma maior e mais rápida libertação de energia comparativamente com os primários. Para que a detonação deste tipo de explosivos ocorra é necessário maior quantidade de explosivo ou algum tipo de confinamento apropriado. Este fenómeno é explicado pela baixa pressão acumulada pelos produtos, que retarda a reação e que não se dê a imediata detonação. Quando se aumenta a quantidade de explosivo ou se aumenta o confinamento do explosivo, a acumulação de pressão necessária ocorre e promove a detonação. São exemplos destes explosivos o TNT (trinitrotolueno), o RDX (ciclotrimetilenotrinitramina), Dinamite, ANFO, emulsões e hidrogéis.

Os explosivos terciários são extremamente difíceis de iniciar e necessitam frequentemente de um agente sensibilizante.^{1,3}

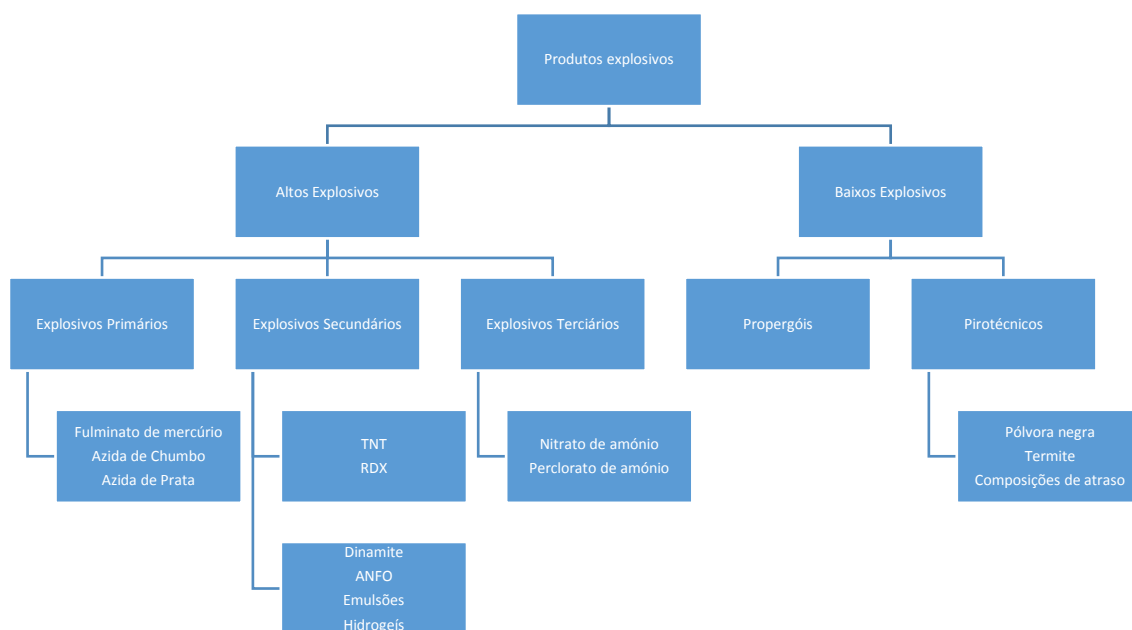


Figura 1 - Quadro resumo da classificação de produtos explosivos segundo a velocidade de reação e sensibilidade.¹

As matérias perigosas assumem uma importância fulcral nas economias das sociedades modernas. De acordo com a legislação vigente, os produtos explosivos, obedecem a classes e categorias de perigo, consoante o seu grau de perigosidade associado ao seu manuseamento e transporte. Os explosivos fazem parte da classe 1, sendo nesta escala, atribuída a classificação de 1.1 para produtos sensíveis à explosão, cujo risco de explosão associado vai diminuindo até à classificação de e 1.6, para produtos com baixo risco de explosão.⁴

2.2.4 Detonação e Deflagração

Uma explosão é diferenciada de uma combustão pela velocidade e tipo de reação presente. A velocidade de reação permite que um explosivo seja uma importante ferramenta de trabalho. Os produtos explosivos podem desenvolver três tipos de reações, em função da velocidade de decomposição: reação de combustão, deflagração e detonação.¹

Uma reação de combustão é caracterizada por uma reação lenta entre o combustível e o oxigênio do ar, na ordem dos cm s^{-1} e é assinalada pela libertação de calor, luz e gases.

As reações explosivas são distinguidas em dois tipos: deflagração e detonação.

A reação de deflagração é uma reação química em que a componente combustível e oxidante do produto explosivo reagem a uma velocidade subsônica, na ordem das centenas de metros por segundo, libertando grande quantidade de calor e luz, propiciando um considerável aumento de pressão. Um dos fenómenos característicos deste tipo de reação, consiste no facto da chama se dispersar pela superfície do material mais rapidamente que no corpo do material.

A detonação é uma reação química muito rápida, caracterizada pela propagação, a velocidade supersônica, formando uma onda de choque ou onda de pressão no material explosivo, gerando de um modo quase instantâneo altas pressões e gases a altas temperaturas. Este fenómeno é caracterizado por velocidades de reação ou velocidades de detonação entre 1000 a 8000 m/s em sólidos e líquidos.⁵

Na seguinte figura está representado o triângulo do explosivo, que representa os elementos que devem estar presentes para que ocorra uma explosão.

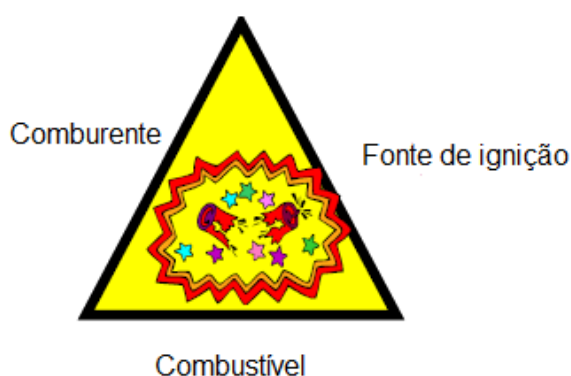


Figura 2 - Triângulo do explosivo.⁸

Tabela 2 - Características das diferentes reações desenvolvidas por produtos explosivos.¹

	Combustão	Deflagração	Detonação
Duração da reação	Longa	Alguns ms	Alguns μ s
Velocidade de decomposição	m/s	Centenas m/s	Alguns km/s
Pressão gerada	Desprezável	Entre 3 a 5 kbar	Centenas kbar
Efeitos	Calor, luz e gases	Grande força de impulsão	Onda de choque

2.2.5 Explosivos civis

Os explosivos de uso civil podem ser classificados como deflagrantes ou detonantes (dividindo-se, estes últimos, em primários e secundários):

- Os explosivos deflagrantes (as pólvoras) foram os primeiros a serem desenvolvidos, não sendo produzida onda de choque, apenas calor e gases por intermédio de uma combustão dos seus constituintes. Hoje em dia, praticamente já não são utilizados, por questões de segurança.

- Os explosivos detonantes decompõem-se a velocidades muito superiores aos anteriores, sendo produzido um volume apreciável de gases a elevadíssima pressão e temperatura, gerando-se uma onda de choque. Os explosivos primários que pela sua elevada energia e sensibilidade são utilizados para iniciar os secundários, entrando no fabrico de detonadores e reforçadores. Os explosivos secundários são utilizados como carga de fundo do desmonte de rocha e embora menos sensíveis que os explosivos primários, são mais potentes.

Na indústria da construção civil e obras públicas e na indústria da extração, são utilizados diferentes tipos de explosivos, tendo em conta a obra a realizar e o objetivo do trabalho a executar, como explosivos civis podemos enumerar:

- As Dinamites são misturas explosivas que contém nitroglicerina, nitrocelulose, sais oxidantes e um combustível. Existem três tipos de dinamite: gelatinosa, semi-gelatinosa e granular. A elevada velocidade de detonação e potência faz com que sejam adequadas para o desmonte de rocha de grande dureza, o desmonte subaquático e na carga de fundo para iniciação de explosivos menos sensíveis.



Figura 3 – Dinamite.⁸

- O ANFO (referente ao acrónimo inglês *Ammonium Nitrate Fuel Oil*) é uma mistura na forma granular, constituída por 94% de nitrato de amónio poroso e 6% de gasóleo nas proporções mássicas. Apresenta baixa resistência à água e ao choque, pelo que têm que ser iniciados através de um reforçador.



Figura 4 - ANFO.⁸

- Hidrogéis explosivos, também conhecidos como “slurry”, são compostos por um agente oxidante e um combustível, dispersos em água, com substâncias gelificantes que impedem a segregação da água e dos restantes ingredientes da mistura. São sensibilizados por substâncias como o alumínio, nitrato de monometilamina ou nitrato de hexamina. Não são recomendados para a utilização a temperaturas negativas, por poderem ficar insensíveis ao detonador.



Figura 5 - Hidrogéis.⁸

- Emulsões explosivas são uma mistura homogênea entre duas fases imiscíveis, oxidante e combustível, estabilizadas com o auxílio de um agente emulsionante. Em comparação com outros tipos de explosivos, a variação da velocidade de detonação é diminuta face ao diâmetro do cartucho utilizado. Apresentam uma estabilidade química maior, o que faz com que as suas propriedades permaneçam inalteradas por grandes períodos de tempo, desde que corretamente armazenadas.



Figura 6 - Emulsão explosiva.⁸

- ANFO pesado resulta da mistura de ANFO e emulsão explosiva. A emulsão ocupa os espaços vazios existentes no ANFO, servindo como uma matriz energética.

- Pólvora negra é uma mistura de enxofre, carvão vegetal e nitrato de potássio ou nitrato de sódio. A baixa velocidade de propagação da reação e fraca potência, é indicado para uso em pedreiras de rochas ornamentais e no fabrico de rastilhos e pirotécnicos.

- Reforçador, também denominado de *booster*, é a carga de iniciação usada para transmitir a detonação à carga de coluna, sempre que esta esteja demasiado insensível para garantir a iniciação pelo detonador. O Reforçador normalmente é constituído por uma mistura de pentrite (PETN) e TNT (trinitrotolueno) e é iniciado com recurso a um detonador.¹



Figura 7 - Reforçador.⁸

2.2.6 Sistemas de iniciação

Por norma a iniciação da detonação em explosivos civis é desencadeada através de detonadores ou cordão detonante em contacto com a carga explosiva. Se a carga não for sensível ao detonador, ter-se-á de usar um explosivo reforçador para intensificar o efeito da explosão gerado pelo detonador.

A iniciação da carga explosiva pode ser efetuada através de um detonador pirotécnico, que é constituído por um tubo metálico, de alumínio ou cobre, fechado num dos extremos no qual se encontram um explosivo iniciador primário e um explosivo secundário. O dispositivo de iniciação é um rastilho, um cordão constituído por um núcleo de pólvora rodeado de várias camadas de material isolante que lhe conferem resistência mecânica e impermeabilização

A iniciação também pode ser efetuada através de detonadores elétricos. Estes são constituídos por uma cápsula de metal, por norma de alumínio, fechado num dos extremos e é constituído por três partes distintas: a parte elétrica, a parte retardadora e a parte explosiva;

- A parte elétrica é constituída pelos fios condutores de ligação à fonte de corrente e pelo inflamador cujo filamento fica incandescente por passagem de corrente elétrica.
- A parte retardadora está situada na parte central do detonador e apenas existe nos detonadores retardados. Entra em combustão imediatamente após a excitação do filamento incandescente e o tempo que medeia a combustão do filamento e o rebentamento do detonador designa-se de tempo de retardo ou tempo de atraso.
- A parte explosiva é composta por uma carga explosiva primária (constituída por um explosivo muito sensível, que ao receber a combustão vinda da parte retardadora explode) e uma carga secundária situada no extremo do detonador. A carga explosiva pode ser constituída por pentrite, e RDX (ciclotrimetilenotrinitramina).



Figura 8 - Detonador eléctrico.⁸

Dependendo dos fabricantes, são estabelecidos valores de micro-retardo a partir de 25 ms, com acréscimos de 25 ms, e valores de retardo com acréscimo que podem ser 50 ms, 100 ms, 250 ms ou 500 ms. Até 500 ms de retardo são possíveis acréscimos de 25 ms.

Os detonadores elétricos podem ser classificados de acordo com a sua sensibilidade à iniciação em detonadores sensíveis, que necessitam de uma corrente de intensidade superior a 1,2 A, insensíveis, que necessitam de uma corrente de intensidade superior a 2,5 A e altamente insensíveis, usados na proximidade de linhas emissoras de rádio ou linhas elétricas de alta tensão, que necessitam de uma corrente de intensidade superior a 25 A.

A iniciação também pode ser efetuada através de detonadores não-elétricos. Neste tipo de detonadores os fios condutores elétricos são substituídos por um tubo plástico com a parede interna recoberta por uma fina camada de uma composição reativa (RDX e alumínio), doseada a 20 mg/m. A reação dá origem a uma onda de choque que se propaga com uma velocidade de 2000 ms^{-1} sem destruir o tubo ou afetar o exterior na sua passagem, mas com energia suficiente para iniciar o detonador. Estes detonadores também podem apresentar retardo e a iniciação dos tubos de choque pode ser efetuada através de um explosor especial para o efeito ou com recurso a detonadores elétricos e pirotécnicos.



Figura 9 - Detonador não-elétrico. ⁸

Outro sistema de iniciação são os detonadores eletrônicos, que diferem do detonador elétrico no modo e acessórios responsáveis pelo atraso. Em substituição da composição de retardo existente nos detonadores elétricos e não-elétricos, usa-se um temporizador eletrônico.

O cordão detonante é frequentemente utilizado como forma de garantir a propagação da detonação a todos os cartuchos, quando exista o risco de não haver transmissão da detonação. Por outro lado, também é utilizado na iniciação de detonadores não-elétricos. O cordão detonante é constituído por um explosivo muito potente (PETN) envolvido numa bainha têxtil que se encontra protegida com um revestimento plástico que garante a impermeabilização e flexibilidade do mesmo. Os vários tipos de cordão detonante diferenciam-se pelas quantidades de explosivo por metro linear, pela resistência à tração e impermeabilização da bainha têxtil. As quantidades

de pentrite variam normalmente de 3 gm⁻¹ a 100 gm⁻¹. A iniciação do cordão detonante é usualmente efetuada através de detonadores..^{1,3}



Figura 10 - Cordão detonante.⁸

2.3 Emulsões

2.3.1 Considerações gerais sobre emulsões

As emulsões fazem parte de um conjunto alargado de dispersões coloidais ou coloides. Thomas Graham definiu-as como sendo substâncias semelhantes à gelatina e ao amido, que não se difundem através de uma membrana delgada. Mais tarde afirmou que os coloides podem ser distinguidos de verdadeiras soluções, porque não é possível observar as suas partículas com um microscópio normal.

Hoje em dia, as dispersões coloidais são definidas como uma mistura, na qual uma ou mais substâncias se encontram uniformemente dispersas noutra substância (fase contínua), sob a forma de pequenas partículas, sendo que pelo menos uma das fases apresenta dimensões entre 10⁻⁶ e 10⁻⁹ metros.

Os coloides podem apresentar-se sob a forma de soluções coloidais, que consistem na dispersão de pequenas partículas sólidas num líquido, como por exemplo, uma solução de amido ou água com detergente.

Os géis são outro tipo de coloides em que ambas as fases, dispersa e contínua, apresentam uma rede tridimensional ao longo do material e assim formam um material gelatinoso, como a gelatina.

Outras formas de coloides incluem os aerossóis, uma dispersão de um líquido ou sólido num gás ou névoa e as espumas que consistem na dispersão de gases em sólidos ou líquidos.

As emulsões são sistemas heterogêneos constituídos por, pelo menos, um líquido imiscível intimamente disperso noutro líquido, sob a forma de pequenas gotículas. As emulsões são sistemas coloidais em que a fase dispersa e contínua são ambas líquidas, como exemplo temos as emulsões de óleo em água ou de água em óleo. Estes sistemas possuem uma reduzida estabilidade, que pode ser aumentada pela adição de um agente surfactante.

2.3.2 Desagregação das emulsões

As emulsões são termodinamicamente instáveis e a sua estabilidade relativa está relacionada com fatores como a floculação e a agregação. Com a utilização de emulsionantes é possível diminuir a tensão superficial e consequentemente formar a emulsão, no entanto se a tensão superficial aumentar a emulsão começa a desagregar-se. As emulsões poderão desagregar-se através de quatro formas diferentes.

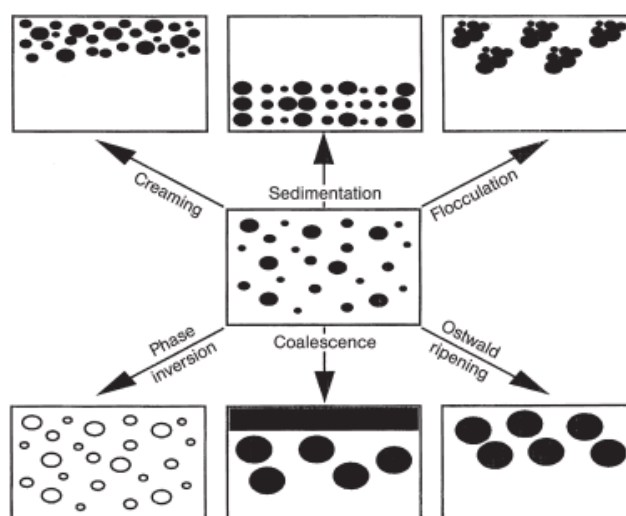


Figura 11 - Processos de desagregação de emulsões.

- Coalescência consiste na aglutinação de duas ou mais gotículas, que formam uma única gotícula de volume superior, mas com área superficial total inferior. Este processo é energeticamente favorável quando existe uma tensão entre as fases positiva, mesmo que pequena. Embora o efeito da coalescência resulte em alterações significativas ao nível microscópico (tamanho e distribuição das partículas), pode não ter consequências imediatas ao nível macroscópico.

- Quebra ou rutura descreve o processo de separação de fases. Macroscopicamente este processo é uma consequência do processo microscópico da coalescência.
- Flocculação descreve um processo onde existe congregação de gotículas, mas sem que exista perda da identidade de cada gotícula, como acontece no caso da coalescência. As gotículas agrupam-se, mas não formam gotículas de maior volume. Este processo caracteriza-se por ser reversível. Se for fornecida energia ao sistema, nomeadamente na forma de agitação, a emulsão regressa à sua estrutura original.
- Sedimentação é um processo relacionado com a flocculação, em que não existe perda de identidade por parte das gotículas. Este processo acontece quando existe uma grande diferença de densidade entre as duas fases e quando a fase mais densa é a fase dispersa.^{5,6}

2.4 Emulsões explosivas

2.4.1 Definição

As emulsões explosivas referem-se a um tipo de emulsões de água em óleo, resistentes à água que são produzidas pelo processo de emulsificação. As emulsões explosivas são um sistema bifásico onde a fase dispersa ou interna, constituída por pequenas gotas de um agente comburente (solução oxidante), se encontra dispersa numa fase contínua ou fase exterior, constituída por um combustível e um agente sensibilizante (bolhas de gás ou microesferas ocas), por intermédio da ação de agentes emulsionantes. Apresentam diversas vantagens como: baixo custo, resistência à água, grande variedade de massas volúmicas, elevadas velocidades de detonação, elevada segurança de produção e manuseamento e possibilidade de efetuar carregamentos mecânicos de furos a granel.^{1,5}

2.4.2 Desenvolvimento de emulsões explosivas

Os explosivos baseados em nitroglicerina e os baseados em nitrato de amónio têm vindo a “competir” entre si, mas em direções antagónicas. Após as primeiras utilizações de explosivos com base em nitroglicerina, como por exemplo a dinamite, tem-se tentado diminuir a sua sensibilidade, mantendo as suas características intrínsecas de detonação. Por outro lado, nos explosivos com base em nitrato de amónio, como as emulsões, o foco tem sido o aumento da sua sensibilidade com o propósito de obter confiança e eficácia no seu uso.

As primeiras formulações de emulsões explosivas remontam aos anos 60. Em 1964, Egly patenteou uma emulsão de água em óleo, baseada numa solução concentrada de um nitrato de um metal alcalino num óleo parafínico. Posteriormente a Atlas Powder apresentou algumas formulações com ácido nítrico misturado com nitrato de amónio e gasóleo. Com estas emulsões obteve-se estabilidade de pelo menos 8 meses e valores de VOD de 1700 a 4500 m/s através do método de Dautriche. Com as grandes percentagens de ácido nítrico na composição destes explosivos, o elevado poder corrosivo da emulsão dificultava o seu uso e armazenamento.

A patente registada por Bluhm, a primeira emulsão explosiva comercialmente viável, baseava-se numa emulsão de água em óleo, constituída por uma solução quente de nitrato de amónio com óleo. Eram usadas microesferas sob a forma de bolhas de gás para sensibilizar a emulsão e baixar a densidade. Contudo, este explosivo não era sensível ao detonador e era necessário usar grande quantidade de reforçador.

Em 1973, Wade publicou duas patentes de formulações de emulsões explosivas contendo gases aprisionados e um catalisador de ião estrôncio, que melhorava a sensibilidade da emulsão explosiva, contudo carecia da adição de ingredientes explosivos ou catalisador explosivo.

Em 1977 a Atlas Powder patenteou uma emulsão explosiva que usava microesferas de vidro como sensibilizante. Desta forma deu-se um passo fundamental no desenvolvimento desta tecnologia, tornando a emulsão sensível ao detonador.

Após este acontecimento as emulsões explosivas provocaram grande interesse, como novo tipo de explosivo industrial resistente à água, o que levou à produção de inúmeras patentes com técnicas de controlo da densidade, agente emulsificante, processo e equipamento de emulsificação que conduziram ao rápido desenvolvimento e melhoramento do produto.

Estes estudos levaram a que as emulsões se tornassem bastante versáteis, através da variação das formulações, consegue-se obter emulsões explosivas adequadas para vários tipos de rocha e vários tipos de trabalho, quer sejam subterrâneos como minas ou a céu aberto como as pedreiras.

As emulsões explosivas são amplamente usadas em túneis e ambiente fechados, sendo uma das suas características mais importante, os tempos de reentrada após desmonte, relacionado com a toxicidade dos gases formados na detonação. Alguns explosivos produzem gases nocivos, como óxidos de azoto e monóxido de carbono, que apresentam baixos limites de exposição, logo formulações que produzam grandes quantidades desses produtos, não são apropriados para uso em ambientes fechados.

Nos explosivos compostos, como é o caso das emulsões, a mistura dos ingredientes influencia as características dos produtos resultantes da detonação. Misturas explosivas com mistura granular (ANFO) produzem maior quantidade de gases prejudiciais do que misturas homogéneas (emulsões). O uso de emulsões explosivas reduz dez vezes a quantidade de dióxido de azoto

produzida e duas vezes a quantidade de monóxido de carbono em relação aos explosivos baseados em nitroglicerina.^{1,5}

2.4.3 Classificação de emulsões explosivas

As emulsões explosivas podem ser classificadas em dois grupos distintos de acordo com a sua sensibilidade: emulsões explosivas sensíveis ao detonador e insensíveis ao detonador. De acordo com o tipo de empacotamento, as emulsões explosivas podem ser divididas em dois grupos principais: emulsão encartuchada e emulsão a granel.

As emulsões a granel são, por norma, insensíveis ao detonador requerendo iniciação com recurso a reforçador. As emulsões a granel podem ser misturadas e preparadas *in situ* sendo bombeadas diretamente para os furos, ou preparadas previamente e bombeadas para o furo.

Em Portugal, a maioria das emulsões vendidas no mercado são previamente preparadas e são sensíveis ao detonador.

As emulsões encartuchadas são sensíveis ao detonador e como tal não necessitam de reforçador. Após a produção de emulsão explosiva, a emulsão é embalada em cartuchos. O revestimento destes cartuchos é conseguido através da utilização de materiais encerados ou filmes plásticos. Estes produtos são produzidos numa grande variedade de diâmetros e comprimentos, sendo aplicados diretamente nos furos. A sua iniciação pode ser efetuada tanto pelo cartucho do fundo como pelo cartucho que se encontra mais perto da superfície.

A emulsão a granel apresenta algumas vantagens em relação à emulsão encartuchada, nomeadamente:

- Redução do custo de embalamento e transporte o que beneficia tanto o produtor como o consumidor;
- A viscosidade dos produtos explosivos a granel é mais baixa, logo são aplicados em grandes quantidades e mais facilmente bombeados diretamente para os furos;
- Grande eficiência de carregamento dos furos; o tempo de enchimento é reduzido e a operação de desmorte é acelerada;
- O enchimento dos furos é completo o que aumenta a utilização do coeficiente de energia do explosivo.⁵

2.4.4 Matérias-Primas e aditivos

2.4.4.1 Agente Comburente

A solução oxidante é o componente mais abundante na emulsão explosiva perfazendo 85% ou mais da formulação. Consiste numa solução supersaturada de sais inorgânicos que formam a fase dispersa da solução. O Nitrato de Amônio é o oxidante mais usado na preparação de emulsões explosivas, contudo podem ser utilizados outros oxidantes como Nitrato de Sódio ou Nitrato de Cálcio, Nitrato de Potássio, etc. Estas soluções aquosas têm um ponto de cristalização na ordem dos 70-90 °C (dependendo da sua concentração), logo têm de ser manuseadas acima dessas temperaturas.⁵

2.4.4.2 Agente Combustível

A fase óleo desempenha um papel fundamental na estabilidade da emulsão, assim como, forma a fase contínua da emulsão e fornece o combustível ao oxidante, nitrato de amônio.

Os combustíveis mais usados em emulsões explosivas são o gasóleo e óleos minerais, mas também podem ser usados outros compostos orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos e ácidos gordos saturados.

Os óleos minerais são subprodutos derivados da destilação do petróleo com inclusão de alguns aditivos, sendo as características do óleo obtido inter-relacionadas com as características do petróleo usado e ainda do processo de refinamento. Os óleos minerais podem ser divididos em dois grupos diferentes, os óleos parafínicos e os óleos nafténicos. Como a sua designação explícita, os óleos parafínicos são constituídos maioritariamente por alcanos e são caracterizados por apresentar uma massa volúmica baixa, um ponto de inflamação alto, baixa volatilidade e boa estabilidade térmica e oxidativa. Por outro lado, existem os óleos nafténicos que são provenientes de crude maioritariamente nafténicos. A sua estrutura molecular é maioritariamente constituída por cicloalcanos. São caracterizados por apresentar baixo ponto de fluidez, boa estabilidade térmica e oxidativa, e apresentam um bom desempenho a baixas temperaturas. Os óleos parafínicos são menos sensíveis a alterações da viscosidade em função da temperatura. A grande desvantagem dos óleos de origem parafínica é o seu comportamento a temperaturas baixas, pois as parafinas tendem a sedimentar.

Os critérios subjacentes na seleção de um combustível estabelecem que este forme emulsão e que o sistema heterogéneo apresente viscosidade suficiente que permita o escoamento a determinadas temperaturas. O combustível usado deve apresentar várias consistências, por um lado deve ser líquido à temperatura de formação da emulsão para que seja garantida uma mistura homogénea com os restantes componentes, por outro lado após a adição do agente sensibilizante (microesferas) a consistência deve ser suficientemente grande para que consiga reter o agente sensibilizante. Se a consistência, após o produto formado for demasiado baixa, o

agente sensibilizante tende a agregar e separar-se, o que compromete a sensibilidade da emulsão explosiva. É importante que o combustível usado seja compatível com o correspondente emulsionante, a sua disponibilidade de mercado deve ser elevada e deve apresentar um preço competitivo. Quando um tipo de combustível não consegue apresentar todos os requisitos pretendidos, por vezes são utilizados misturas de diferentes combustíveis.⁵

2.4.4.3 Agente emulsionante

Para que uma emulsão se forme é necessário o uso de um emulsionante. A adição desta terceira fase permite ao sistema instável termodinamicamente, atingir um determinado grau de estabilidade pela separação de duas fases. O agente emulsionante minimiza a tendência de coalescência das gotículas que podem levar à separação dos dois líquidos, portanto a estabilidade de uma emulsão depende das propriedades do emulsionante usado.

Os agentes emulsionantes surfactantes são os mais usados na indústria. Os emulsionantes comuns apresentam componentes hidrofílicos e hidrofóbicos que se ligam às diferentes fases, à fase contínua e fase dispersa. Estas moléculas apresentam estrutura mista, zonas polares e apolares. A zona polar é constituída por grupos hidrofílicos facilmente dissolvidos em água, por outro lado a zona apolar é constituída grupos hidrofóbicos que se ligam à fase contínua.

A escolha do emulsionante depende do tipo de emulsão pretendida, óleo em água ou água em óleo, e também da solubilidade do emulsionante em cada uma das fases. Geralmente a fase contínua é determinada pela fase em que o surfactante apresenta maior solubilidade.

O emulsionante ajuda a formar e a estabilizar a fase água em óleo às temperaturas de processo. Assim que a emulsão é formada, este permite que a emulsão seja arrefecida até a temperatura ambiente. A solução aquosa torna-se supersaturada pelo que o emulsionante tem de ter a capacidade de limitar a nucleação de sais de nitrato. Esta limitação é feita através de uma camada de emulsionante em torno das gotículas de nitrato com uma camada hidrofílica a limitar a nucleação de nitrato.

Uma forma de avaliar e escolher um emulsionante é através do valor HLB (Hydrophile Lipophile Balance), que demonstra a proporção de fase hidrofílica e hidrofóbica do mesmo. Os valores variam entre 1 e 20, sendo o valor 1 atribuído a um emulsionante maioritariamente lipofílico e o valor 20 para emulsionantes com maior afinidade hidrofílica. Como exemplo de agentes surfactantes adequados às emulsões explosivas existem o SMO (Mono-oleato de sorbitano) ou PIBSA (anidrido succínico de poli-isobutileno).⁵

2.4.4.4 Agente Sensibilizante

Os agentes sensibilizantes são constituintes da fase dispersa e conferem propriedades explosivas à emulsão. Podem ser bolhas de ar adicionadas ao sistema ou microbolhas de gás formadas através da adição de compostos químicos como o nitrito de sódio. Podem ainda serem adicionadas partículas sólidas com gás aprisionado, como microesferas ocas de vidro ou plástico.

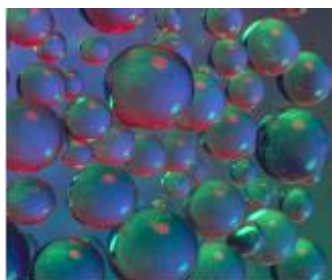


Figura 12 - Microesferas de vidro.⁸

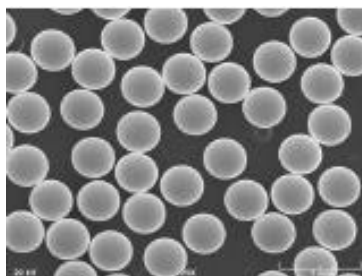


Figura 13 - Microesferas de plástico.⁸

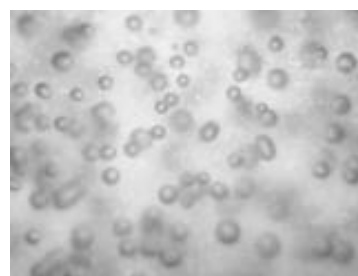


Figura 14 - Bolhas de gás.⁸

A presença de agentes sensibilizantes nas emulsões explosivas, permitem a formação de pequenos espaços vazios, que aquando do choque, permitem a formação de *hot spots* que favorecem a iniciação quer a propagação da detonação. Este facto ocorre devido ao calor gerado nos *hot spots* por fenómenos de compressão adiabática. Quanto menor for a pressão inicial, nas bolhas de gás, ou microesferas de vidro ou plásticos, maior será a temperatura alcançada e, por conseguinte, menos energia é necessária.

A pressão inicial, normalmente é a pressão atmosférica, porém quando são usadas microesferas a pressão inicial é inferior (aproximadamente 0,2 bar). Nas emulsões explosivas o principal estímulo responsável pelo aparecimento de pontos de calor, *hot spots*, é a compressão adiabática de bolhas de gás. Quando ocorre uma reação adiabática não existe transferência de calor com a vizinhança, e todo o trabalho é convertido em calor nos *hot spots*. Quanto maior a pressão inicial das bolhas menor a temperatura resultante nos *hot spots*. Assim o diferencial de pressão nas microesferas é superior às bolhas de gás e consequentemente a temperatura alcançada é superior.

2.4.4.5 Alumínio granulado

O alumínio é por vezes usado como aditivo em explosivos de forma a alterar as suas propriedades. Nas emulsões, a adição de alumínio provoca uma diminuição da VOD e o aumento das ondas de pressão, resultado da reação de oxidação exotérmica deste metal. A adição de alumínio provoca o aumento do calor de explosão.⁷

2.4.4.6 Ureia

A ureia é usada como aditivo na solução oxidante com o objetivo de inibir a reação do Nitrato de Amónio e o dissulfureto de ferro (pirite), que através de uma reação autocatalítica poderão originar numa violenta decomposição do nitrato de amónio.

2.4.5 Propriedades e características

2.4.5.1 Viscosidade

A resistência ao escoamento de uma emulsão é uma das propriedades reológicas mais importantes quer em termos teóricos quer em termos práticos. As emulsões explosivas são comercializadas de acordo com uma viscosidade específica.

O conceito de viscosidade tem origem no postulado de Newton, em 1860, onde se assume dois planos paralelos existentes num líquido em que a distância entre os mesmos é dada por Y . Um plano encontra-se fixo e o outro é sujeito a uma tensão de corte movendo-se a uma velocidade u (cms^{-1}) ao longo da direção X . O líquido neste plano também se move, mas as diferentes camadas movem-se a velocidades diferentes o que resulta num gradiente de velocidade $\left(\frac{du}{dy}\right)$. Assume-se que a força que actua F , é proporcional ao gradiente de velocidade e à área do plano:

$$F \propto A \frac{du}{dy} = \eta A \frac{du}{dy} = \eta A v$$

Para unidades de área a equação torna-se:

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta v$$

τ – tensão de corte

η - viscosidade absoluta ou coeficiente de viscosidade

$\frac{dv}{dy}$ - taxa de corte, gradiente de velocidade ou taxa de deformação.

A maioria dos líquidos fluem mais facilmente quando sujeitos a temperaturas mais elevadas. Este facto deve-se sobretudo à coesão molecular, quando sujeitos a temperatura, as forças coesivas enfraquecem levando a uma diminuição da viscosidade. Nos líquidos mais simples, como água ou soluções aquosas, a tensão de corte é diretamente proporcional à taxa de corte, e a constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de viscosidade. A este tipo de fluídos dá-se o nome de fluídos newtonianos e à constante de proporcionalidade dá-se o nome de viscosidade.

Contudo existem muitos tipos de fluídos não-newtonianos, com propriedades muito distintas. Nestes casos a medição das viscosidades é mais confusa, sendo necessário ter em conta a variável tempo e tensão de corte. O tipo de fluído não-newtoniano é determinado através da observação do comportamento da viscosidade exposto a uma tensão e ao longo do tempo.

O comportamento reológico do fluído é dado pela relação entre a tensão de corte do líquido τ e a taxa de corte. Os líquidos podem ser classificados em newtonianos e não-newtonianos, estando os últimos divididos em viscoelásticos, reopéxicos, tixotrópicos, pseudoplásticos e dilatantes.

Devido a estes fatores, habitualmente é medida a viscosidade aparente. É medida num único ponto e através de tensão constante, sendo expressa geralmente em centiPoise (cP).

As emulsões são fluídos não-newtonianos pseudoplásticos e a sua viscosidade aparente é função da taxa de corte, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de corte.

2.4.5.2 Massa volúmica

A massa volúmica é definida como a massa por unidade de volume (gcm^{-3}) e afeta a sensibilidade e desempenho do explosivo. A massa volúmica das emulsões explosivas é condicionada pela quantidade de agente sensibilizante adicionado. Neste tipo de misturas explosivas a baixas densidades a velocidade de detonação aumenta de forma linear até atingir um valor máximo. A partir deste ponto, qualquer aumento na massa volúmica provoca um decréscimo abrupto na velocidade de reação e pode impossibilitar que o explosivo detone.

2.4.5.3 Tamanho das partículas

Geralmente as gotículas na fase dispersa de uma emulsão apresentam um diâmetro superior a $0,1\ \mu\text{m}$, contudo nas emulsões com maior estabilidade o diâmetro apresenta-se entre $0,2\text{-}5\ \mu\text{m}$. A experiência mostrou que quanto menor o tamanho das partículas e com uma distribuição mais homogênea, melhor estabilidade e condições de armazenamento apresentará a emulsão. De uma forma geral, o tamanho das partículas (grão) é controlado pelo método de preparação e adição de emulsionantes. Embora os emulsionantes reduzam a tensão interfacial entre o óleo e a água, esta redução é uma consequência mínima no tamanho final da partícula. As dimensões das partículas são principalmente influenciadas pela energia que é fornecida à emulsão. A energia fornecida à emulsão é controlada pelo tempo e velocidade de agitação, e pelos tipos de agitadores usados durante a formação e refinação da emulsão.

2.4.5.4 Velocidade de detonação

A velocidade de detonação é a velocidade à qual se propaga a reação química ao longo do comprimento de uma carga explosiva e é medida em metros por segundo. A velocidade de detonação nas emulsões explosivas é afetada pela natureza do confinamento e é função da massa volúmica, composição, temperatura e diâmetro da carga explosiva.

2.4.5.5 Balanço de oxigénio

A reação que se dá num explosivo é essencialmente uma reação de oxidação-redução, onde um composto oxidante reage com um composto combustível e produz muito rapidamente produtos como dióxido de carbono, água, monóxido de carbono, etc. A experiência mostra que apenas quando o combustível é completamente oxidado, ou seja, a reação é completa, é que a explosão liberta o máximo de energia e produz o mínimo de gases tóxicos possíveis. O balanço de oxigénio é um parâmetro que mede se o oxidante contido no explosivo é excedente ou insuficiente, após a oxidação total do combustível contido no explosivo. Existem vários métodos para o seu cálculo, contudo, a experiência demonstra que ter em conta apenas as percentagens de cada composto na formulação do produto explosivo e o valor de balanço de oxigénio para cada composto individual, é um método simples e fiável. Para otimizar a energia do explosivo, o valor do balanço de oxigénio deve ser próximo de zero. A adição de água promove o melhoramento do balanço de oxigénio, contudo com uma adição excessiva, esta substância diminui a energia da explosão, pelo que é aconselhado o uso de 8-15% na constituição do explosivo. Um balanço de oxigénio alto conduz à produção de óxido nítrico e dióxido de azoto nos fumos o que é altamente tóxico. Um balanço de oxigénio mal calculado pode levar a calor de explosão mais baixo. Isto deve-se a uma reação incompleta, e os produtos formados libertam menos energia.

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Nas produções laboratoriais foram utilizados como matérias-primas uma solução de Nitrato de Amónio a 89,5 % (w/w), dois tipos de agentes surfactantes, gasóleo e diferentes óleos minerais, e como aditivos foram utilizados alumínio granulado e ureia. Os equipamentos, acessórios, softwares e reagentes específicos, são apresentados em cada método.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação de matriz

A produção de matriz para emulsões encartuchadas foi efetuada através do procedimento interno “Preparação de matriz” que se encontra no apêndice I.

3.2.2 Preparação de produto final

A preparação do produto final foi uma etapa comum a todas as formulações, efetuada através do procedimento interno “Preparação de produto final” que se encontra no apêndice I.

3.2.3 Determinação da distância de propagação

O teste da propagação ao ar livre tem o objetivo da determinação da distância de propagação ao ar livre, entre dois cartuchos de explosivo. A determinação da distância de propagação foi efetuada de acordo com o procedimento interno “Propagação ao ar livre” que se encontra no apêndice I.

Estes testes tiveram sempre o acompanhamento de um colaborador da Orica Portugal com cédula de operador de produtos explosivos.

3.2.4 Velocidade de detonação

A determinação da velocidade de detonação de um explosivo é um parâmetro muito importante para caracterizar de forma simples o desempenho de um explosivo. Este método foi aplicado aos explosivos encartuchados e a granel, baseado no procedimento interno “Velocidade de detonação” disponível no apêndice I.

Estes testes tiveram sempre o acompanhamento de um colaborador da Orica Portugal com cédula de operador de produtos explosivos.

3.2.5 Teste de classificação 1.5

Este procedimento destina-se a testar a sensibilidade dos explosivos à iniciação para uma classificação 1.5 e foi baseado no procedimento interno “Classificação 1.5” disponível no apêndice I.

Estes testes tiveram sempre o acompanhamento de um colaborador da Orica Portugal com cédula de operador de produtos explosivos.

3.2.6 Teste do duplo tubo

Os testes do duplo tubo foram baseados em estudos previamente efetuados em laboratórios Orica, que se encontram no apêndice I.

Estes testes tiveram sempre o acompanhamento de um colaborador da Orica Portugal com cédula de operador de produtos explosivos.

3.2.7 Análise microscópica da matriz

Uma forma de analisar a estabilidade de uma emulsão passa por analisar o tamanho das partículas. Quanto mais pequenas as partículas observadas, maior será a estabilidade da emulsão. Este método foi baseado no procedimento “Análise microscópica da matriz” disponível no apêndice I.

3.2.8 Determinação da massa volúmica

A determinação da massa volúmica foi realizada com base no procedimento interno “Densidade a granel” e de acordo com a norma europeia EN 13631-13, que são apresentados no apêndice I.

3.2.9 Determinação da viscosidade aparente

A determinação da viscosidade aparente foi efetuada através de um viscosímetro digital Brookfield e um viscosímetro Brookfield analógico. Este método foi aplicado às matrizes e produtos finais das emulsões explosivas e foi baseado no procedimento “Determinação da viscosidade” disponível no apêndice I.

3.2.10 Determinação da percentagem de água na matriz

Este método destina-se a verificar a quantidade de água presente nas emulsões e foi efetuado através do procedimento interno “Determinação da percentagem de água na matriz” disponível no apêndice I.

3.2.11 Determinação da percentagem de óleo na matriz

Este método destina-se a verificar se percentagem de óleo presente na matriz a testar corresponde ao valor teórico. A análise foi efetuada tendo por base o procedimento interno “Determinação da percentagem de óleos na emulsão” que se encontra no apêndice I.

3.2.12 Determinação da percentagem de alumínio no produto

Este método destina-se a verificar a percentagem de alumínio no produto final, e foi efetuado tendo por base o procedimento interno “Determinação de alumínio na emulsão” em apêndice I.

4. Resultados e Discussão

4.1 Emulsões Encartuchadas

4.1.1 Formulação Sísmica

O objetivo desta investigação pretende determinar uma formulação sísmica, considerando como pré-requisitos, uma velocidade de detonação superior aos 6000 m/s e usando preferencialmente microesferas de vidro, como agente sensibilizante. No desenvolvimento da formulação sísmica pretendia-se usar as cápsulas representadas na Figura , de dimensões 61Øx455mm, apropriadas para a aplicação de métodos sísmicos. Havendo pouca disponibilidade destas cápsulas, para realizar os testes, optou-se pela utilização de um tubo em PVC de dimensões idênticas, 60Øx400mm, por forma a replicar as mesmas condições das cápsulas.



Figura 15 - Tubo usado na determinação das VOD sísmicas.



Figura 16 - Cápsulas para enchimento de emulsão sísmica.

A Orica Portugal já tem uma formulação, que considera conter as características semelhantes ao pretendido para esta aplicação. Por isso, como ponto de partida, este estudo iniciou-se tendo por base a formulação M que se encontra em anexo I.

Tabela 3 – Agentes emulsionantes e sensibilizantes usados na produção das diferentes formulações sísmicas.

Formulação	Emulsionante	Sensibilizante
A	PIBSA	Microesferas de vidro
B	SMO	Microesferas de vidro
C	PIBSA	Microesferas de plástico

Foram usados como emulsionantes, um monooleato de sorbitano (SMO) e um Poliisobutileno Anidrido Succínico (PIBSA). Como agentes sensibilizantes foram utilizadas microesferas de vidro e microesferas de plástico. Os gráficos das velocidades de detonação médias e os valores das viscosidades aparentes da matriz e produto final, produzidos ao longo do estudo, encontram-se evidenciadas no anexo I.

Inicialmente foram produzidas as formulações A, B e C, com massa volúmica de R gcm⁻³ à temperatura ambiente. Através das VODs obtidas, conforme tabela seguinte, constatou-se que as formulações constituídas por microesferas de vidro (A e B), não apresentavam diferenças significativas entre elas, com o uso dos diferentes emulsionantes. Verificou-se que apenas a formulação C, utilizando microesferas de plástico, atingiu uma velocidade de detonação superior a 6.000 ms⁻¹.

Tabela 4 - Velocidades de detonação médias para as formulações A, B e C com diferentes massas volúmicas.

Massa volúmica (gcm⁻³)	VOD média (ms⁻¹)		
	A	B	C
R-0,06	5641	-	6094
R-0,04	5666	-	5975
R-0,02	5637	-	6112
R	5587	5577	6021
R+0,02	-	-	5829

Posteriormente foram produzidas amostras da formulação C, com massas volúmicas R-0,02 e R+0,02 gcm⁻³ à temperatura ambiente, de forma a compreender qual a tendência da VODs do explosivo, quando sujeito a diferentes sensibilidades. Com o decréscimo da massa volúmica, o que se traduz na prática por um aumento da percentagem mássica de agente sensibilizante, verificou-se um aumento da VOD.

Seguidamente foram produzidas as formulações A e C com diferentes massas volúmicas (R-0,06; R-0,04; R-0,02), de forma a estudar o efeito do uso de diferentes agentes sensibilizantes. Verificou-se que as formulações constituídas por microesferas de vidro, nas massas volúmicas testadas, apresentam VODs inferiores às formulações constituídas por microesferas de plástico.

4.1.2 Emulsão encartuchada X

A emulsão encartuchada X é constituída por emulsão sensível ao detonador e contém cordão detonante internamente, que assegura uma detonação rápida e completa. O produto encartuchado é produzido continuamente em filme plástico separado com dois agrafos. Existem diferentes tipos deste produto que se distinguem pelo diâmetro e correspondente massa. Neste estudo foram usadas configurações standart, com Ø22 e Ø32.

4.1.2.1 Teste às cápsulas

4.1.2.1.2 Compatibilidade química de tampas de Silicone

No caso do explosivo X com Ø22 mm, são produzidos de forma contínua e quando se atinge um conjunto de cartuchos, o cordão detonante é cortado e o conjunto é colocado numa caixa.

Este explosivo, por vezes, é aplicado em furos que apresentam água no seu interior, sendo por isso necessário que as extremidades, sejam isoladas por serem zonas vulneráveis. A PETN em contacto com a água torna-se insensível ao detonador. Como este explosivo é iniciado através do cordão detonante, é essencial encontrar uma solução para isolar as extremidades do explosivo, por forma a garantir o seu bom desempenho. Por isso são colocadas tampas nas extremidades do conjunto de cartuchos nas caixas.

Entre os agrafos de dois cartuchos consecutivos é deixado um intervalo onde se encontra o cordão detonante envolvido por uma pequena camada de emulsão. Quando é efetuado o corte nesta secção, a PETN e pequenas porções de emulsão, ficam expostas. Atualmente utiliza-se tampas de PVC, porém devido a problemas logísticos para receber estas tampas, equacionou-

se a hipótese de se utilizar umas tampas de silicone. Como forma de verificar se havia alguma compatibilidade química entre estas novas tampas e a emulsão, as amostras de tampas foram submersas em emulsão durante 3 dias. Após este período analisou-se visualmente se havia algum indício de deterioração e concluiu-se que o material não reagia com a emulsão. Assim, estas tampas surgem como uma possível alternativa às tampas atuais de PVC.

4.1.2.1.2 Verificação da eficácia das tampas na prevenção da infiltração da água no cartucho

De forma a simular as condições, às quais o explosivo pode ser sujeito em furos que contenham água, foram colocadas duas amostras de X, com Ø22mm e Ø32mm, respetivamente, com as tampas de silicone, colocando a extremidade “crítica” imersa em água.

As amostras permaneceram imersas em água aproximadamente durante 24 horas. Após esse intervalo de tempo foi verificada a capacidade de isolamento das tampas nos diferentes diâmetros em uso e constatou-se que nenhuma das tampas conseguiu impedir a penetração da água.

Foram realizados testes complementares onde foram testadas tampas de silicone, nas diversas dimensões standard do explosivo encartuchado X, e em todos os testes obtiveram-se os mesmos resultados descritos anteriormente.

Foi realizado um teste adicional, de forma a compreender se o aparecimento de água no interior das tampas poderia estar relacionado com a permeabilidade à água das próprias tampas. As tampas foram invertidas, colocadas num copo seco e foi colocado água no seu interior.

A amostra foi verificada regularmente durante 3 dias, não sendo detetada qualquer permeabilidade por parte da tampa. Foi concluído que o aparecimento de água no interior das cápsulas não tem relação com a permeabilidade do material plástico, mas com a capacidade de vedação das cápsulas.

4.1.2.2 Teste de permanência

No seguimento do teste referido anteriormente, e não estando assegurado o isolamento da extremidade do cartucho à água, com a colocação das tampas, era fundamental averiguar se a presença de água no produto encartuchado X, alterava o desempenho do explosivo. Como o explosivo pode ser utilizado em furos com água e lá permanecer durante vários dias, era fulcral determinar o tempo máximo de permanência sem comprometer o seu desempenho. Para tal foi realizado o teste de *sleep time* ou teste de permanência, que corresponde ao período de tempo registado entre o carregamento do furo e o momento da detonação ou desmonte.

Todos os explosivos produzidos na fábrica apresentam marcação CE, o que permite comercialização livre no espaço económico europeu. De forma a obter esta marcação são necessários realizar alguns testes acordados com o organismo notificado que certifica essa marcação CE. A maior parte dos testes normalmente acordados seguem a norma europeia EN 13631, porém para simular o teste de permanência não existe nenhuma norma específica que o regule. Por isso, foi definido uma metodologia em colaboração com o organismo notificado. O teste que foi realizado foi baseado no plano de teste interno, de acordo com o anexo I.

Foram colocadas 8 amostras de X Ø22 mm (lote 10/01/17) com tampa, imersos em água a 12°C. Foram realizadas duas detonações por dia, aos cartuchos imersos em água, com o propósito de medir a VOD após 1, 3, 6 e 8 dias de imersão. A iniciação foi efetuada através do cordão detonante que por sua vez foi iniciado com detonador elétrico. Na tabela seguinte são apresentadas as VODs e a temperatura ambiente à qual foram efetuadas. Os gráficos das VODs encontram-se no anexo I.

Tabela 5 – VOD e temperatura ambiente nos vários testes.

Dias de imersão	Temperatura ambiente (°C)	VOD (ms⁻¹)	VOD média (ms⁻¹)
1	12	7460	7385
		7310	
3	13	7440	7457
		7474	
6	13,5	7148	7224
		7301	
8	9	7416	7455
		7494	

A detonação efetuou-se da extremidade do cordão em direção à extremidade que esteve imersa em água. Caso a PETN estivesse insensível, seria de esperar que a velocidade de detonação fosse alterada nessa zona, no entanto em todas as amostras analisadas, não foram verificadas diferenças significativas na VOD.

Aquando da realização das VODs, foram colocadas placas de testemunho por baixo do explosivo, de forma a posteriormente ser possível comparar as deformações e assim obter uma medida de avaliação do desempenho suplementar, do explosivo. Através da Figura verifica-se que não existem diferenças significativas nas placas.



Figura 17 - Resultado das placas de testemunho para as amostras após 1 dia(I), 3 dias (II), 6 dias (III) e 8 dias (IV) de imersão em água.

4.1.2.3 Iniciação com cordão detonante (5 g/m)

O explosivo encartuchado X, de acordo com a ficha técnica (apresentada em apêndice I), é adequado para uso em ambiente com temperatura no intervalo de -21° a 49°C. Foi testada a iniciação do explosivo X através de cordão detonante (5 g/m) de forma a comprovar que o seu desempenho não sofre alterações significativas à temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas. Foram realizadas três VODs para cada temperatura (em anexo I) de acordo com o esquema de montagem representado na figura seguinte.

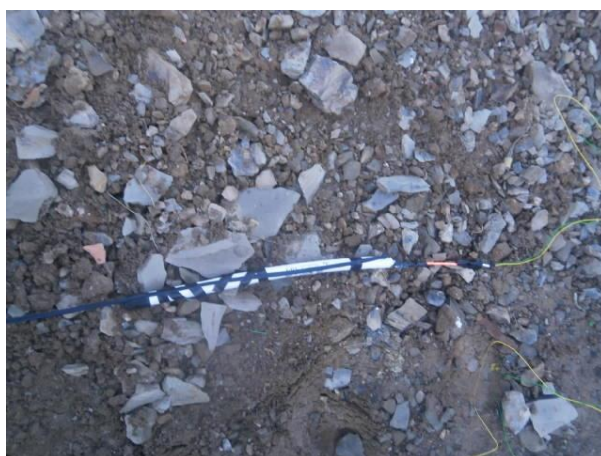


Figura 18 - Teste de iniciação de X Ø22mm com cordão detonante (5g/m).

Tabela 6 - Temperatura ambiente, temperatura do cartucho e VOD média a quente e à temperatura ambientes de X Ø22mm com iniciação de cordão detonante (5 g/m).

Teste	Temperatura ambiente média (°C)	Temperatura do cartucho média (°C)	VOD média (ms ⁻¹)
Ambiente	13	16	7125
Quente	20	50	7005

A velocidade de detonação do explosivo X, segundo a sua ficha de produto, está compreendida entre 7100-7500 ms⁻¹. Assim, verifica-se que a iniciação com cordão detonante (5 g/m), à temperatura ambiente, apresenta valores favoráveis. Os valores das VODs a quente surgiram um pouco inferiores, o que pode ser justificado pela temperatura usada estar muito perto dos limites de utilização aconselháveis.

4.1.2.4 Teste do duplo tubo

O teste de duplo tubo é usado para modelar o comportamento de explosivos no furo. O perfil de energia do explosivo num tubo de aço é determinado através da deformação que após detonação se obtém num tubo de testemunho de aço. Posteriormente é registada sobe a forma gráfica, a deformação do tubo de testemunho para comparação com um produto de controlo. De forma a tentar compreender qual o efeito da massa volúmica na energia do explosivo X, foram realizados 4 testes, onde foram utilizadas amostras de emulsão encartuchada X Ø22 mm com diferentes massas volúmicas. Incluiu-se também neste teste uma amostra de *emulsão encartuchada* M Ø22 mm para comparar o nível de energia entre estes dois tipos de produtos. O produto M distingue-se do X pela ausência de cordão detonante, tendo exatamente a mesma formulação da emulsão no seu interior.









Na tabela seguinte estão descritos os lotes dos produtos usados e correspondente massa volúmica, e temperatura ambiente e do cartucho em que os testes foram realizados.

Tabela 7 - Lotes e massas volúmicas dos produtos utilizados e temperaturas ambiente e do cartucho utilizados no teste do duplo tubo.

Emulsão encartuchada (Ø22 mm)	Lote	Densidade	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura cartucho (°C)
M	-	F-0,01	14,0	0,7
X	-	F-0,02	17,0	-0,7
X	-	F+0,03	12,0	-1,6
X	-	F	15,6	-10,0

Na tabela seguinte, pode observar-se a deformação dos tubos, correspondentes aos vários lotes testados, após a detonação. Seguidamente foram efetuadas medições aos tubos de forma a analisar o perfil de deformação.

Tabela 8 - Deformação dos diferentes tubos de testemunho.

Amostra	X			
Massa volúmica (gcm ⁻³)	M	F-0,01	F-0,02	F
Detalhe tubo de testemunho				
Tubo de testemunho				

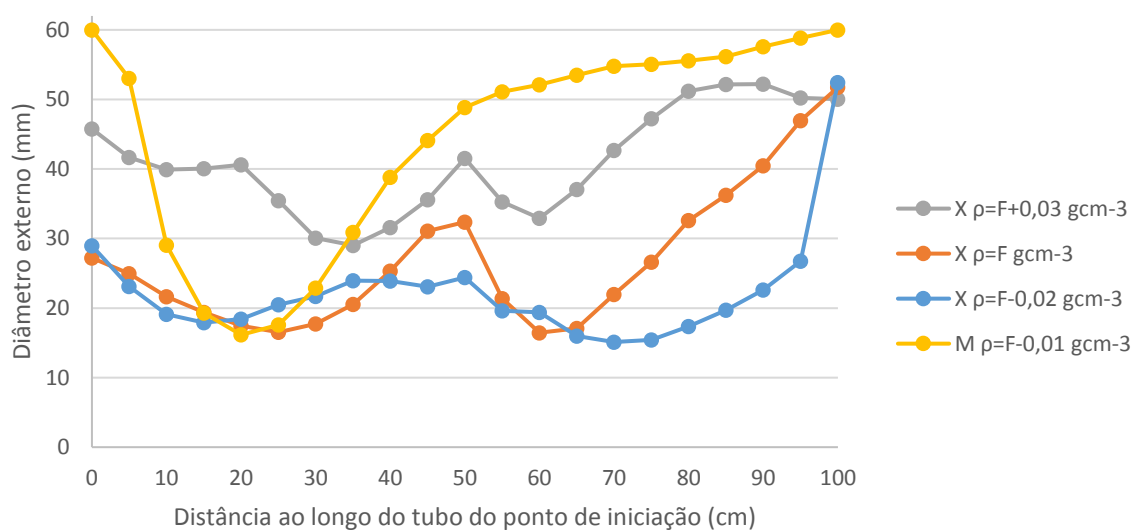


Figura 19 - Representação gráfica do perfil de deformação dos vários tubos de testemunho.

Analisando os perfis de deformação dos tubos de testemunho, verifica-se que as amostras com massa volúmica inferior provocam uma deformação mais acentuada. Os produtos com massa volúmica mais baixa possuem maior quantidade de agente sensibilizante na sua constituição, o que leva a que tenham maior poder energético.

Em todas as amostras de X verifica-se uma redução da deformação à distância de 50 cm, onde está a ligação entre cartuchos. Esse efeito é menos intenso quando a massa volúmica é inferior. Assim conclui-se que se o explosivo apresentar mais energia, estará mais propenso a ultrapassar algum obstáculo ou perturbação durante o furo.

O explosivo M apresenta um comportamento distinto, que era previsível através observação do tubo de testemunho. Apenas o primeiro cartucho detonou, o segundo apenas deflagrou.

4.2 Emulsões a granel

Um dos produtos a granel produzido nas instalações é designado de S. Este explosivo é sensível ao detonador, apresenta um aspeto opaco e a sua utilização é adequada ao uso subterrâneo, como por exemplo nas minas.

4.2.1 Emulsão explosiva Y

Decidiu-se estudar o desenvolvimento de uma nova formulação que permitisse inibir a reação das emulsões explosivas com determinados solos por isso estudou-se a possibilidade de utilização de ureia na solução oxidante. Esta nova formulação teria de ter umas características muito semelhantes em relação à formulação S. Por isso, pretende-se que esta formulação tenha características físicas (viscosidade) e um desempenho de detonação semelhantes (VOD e propagação). Com a adição de ureia, existiam várias possibilidades para alterar a formulação, retirar xx% de fase óleo, retirar xx% de água ou alguma situação intermédia.

4.2.1.1 Formulações

De forma a encontrar resposta para o problema referido anteriormente, foram produzidas 5 formulações com xx% de ureia, com percentagens de água diferentes na sua composição e com a mesma massa volúmica. Foram analisadas as viscosidades da matriz e produto final, assim como a temperatura de medição e comparadas com o S (branco) produzido laboratorialmente.

As percentagens dos restantes componentes utilizados nas formulações referidas, encontram-se no anexo I.

4.2.1.2 Velocidades de detonação

De forma a verificar se as diferentes formulações apresentavam diferenças significativas nas velocidades de detonação em relação ao branco, foram realizadas duas medições por formulação, com exceção da formulação E.

Tabela 9 - Resumo das VODs para cada formulação Y.

Formulações	VODs (ms ⁻¹)	
Branco	5307	5290
A	5354	5218
B	5233	5218
C	5428	5368
D	5182	5428

Verifica-se que as diferentes percentagens de água utilizadas nas formulações estudadas, não evidenciam diferenças relevantes em comparação com o branco quando analisadas as suas velocidades de detonação.

4.2.1.3 Testes de propagação

Como todas as formulações apresentaram velocidades de detonação semelhantes, na escolha das formulações a testar, teve-se em conta a redução de custos, utilizando maior percentagem de água na sua constituição.

O objetivo pretendido era encontrar uma formulação que apresentasse um comportamento semelhante ao branco e de preferência com uma distância de propagação de 4 cm de propagação.

Inicialmente comparou-se a propagação das duas formulações com maior percentagem de água, A e D, com o branco e obtiveram-se os seguintes resultados, conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados dos testes de propagação às formulações A e D.

Teste	Ensaio	3 cm			4 cm		
		Branco	A	D	Branco	A	D
1	1	✓	✓		✓	X	
	2	✓	X		X	X	
2	1	✓		✓			
	2	✓		✓			
3	1	✓	✓		✓	X	X
	2	✓	✓		X	X	X

Nos primeiros testes verifica-se que as formulações A e D apresentam comportamentos semelhantes ao branco, à distância de propagação de 3 cm. Contudo, à distância de propagação de 4 cm, nenhuma das formulações teve um comportamento homólogo ao branco.



Figura 20 - Exemplo de preparação de teste de propagação.



Figura 21 - Cartuchos onde não houve propagação.

Com as formulações com maior percentagem em água testadas, testaram-se as formulações E e B com percentagens mássicas de água ligeiramente inferiores, e os resultados apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 11 - Resultados do teste de propagação às formulações B e E.

Teste	Ensaio	3 cm			4 cm		
		Branco	B	E	Branco	B	E
4	1	X	✓	✓	✓	✓	✓
	2	✓	✓	✓	✓	✓	X
5	1				X	✓	
	2				X	X	
	3				X	X	

No teste 4, foram avaliadas distâncias de propagação de 3 e 4 cm nas formulações B e E. Verificou-se que a 3 cm, ambas as formulações apresentaram resultados superiores ao branco, contudo, quando a distância foi aumentada para 4 cm, um dos ensaios da formulação E não propagou. Assim, de forma a validar a distância de propagação da formulação B realizaram-se 3 ensaios com uma distância entre cartuchos de 4 cm e verificou-se, apesar de terem sido obtidos resultados invulgares, a formulação B apresentou um desempenho superior ao branco.

Através desta metodologia constata-se que a formulação B permite obter apresenta as propriedades pretendidas para o explosivo Y.

4.2.1.4 Produção industrial

4.2.1.4.1 Preparação e produção

Após os bons resultados obtidos nos testes realizados, foi sugerido a realização de uma produção industrial da formulação B nas instalações da fábrica.

A principal diferença desta formulação comparativamente ao S produzido nas instalações, para além de pequenos ajustes nas percentagens dos componentes do explosivo, é a adição de ureia. Assim, foram produzidos 125 kg de solução de ureia a 40% num GRG vazio.

Os cálculos efetuados para a produção da solução de ureia encontram-se em anexo I. A água foi previamente colocada no G.R.G. vazio, posteriormente foi aquecida com auxílio de uma mangueira com vapor de baixa pressão, aproximadamente até aos 60 °C. Seguidamente foi adicionada a ureia e procedeu-se à sua agitação até atingir a homogeneidade. Após a produção da solução de ureia, o G.R.G. foi transportado até à zona de produção onde foi ligado ao sistema de bombeamento da produção. Durante a produção foi medida a viscosidade aparente da matriz, para verificar se a emulsão estaria com as propriedades requeridas. Para uso em testes posteriores, foi guardada e armazenada uma pequena porção de matriz.

Quando concluída a produção industrial do G.R.G. com produto final, o produto foi pesado posteriormente devidamente identificado.

4.2.1.4.2 Análises

Análises à matriz

A viscosidade aparente da matriz produzida industrialmente foi comparada com os registos das viscosidades aparentes das produções laboratoriais. Verificou-se que a matriz produzida industrialmente apresentava uma viscosidade aparente semelhante às matrizes produzidas em laboratório.

De seguida foram efetuadas análises à percentagem de água e óleo da matriz produzida industrialmente, segundo os procedimentos internos em anexo I.

Tabela 12 - Percentagem de água e óleo na matriz de Y (produção industrial).

	% Água	% Óleo
Emulsão Y	X%	X%
Valor teórico	X%	X%
Diferença para o valor teórico	-4%	-6%

Verifica-se que a matriz industrial apresenta uma percentagem de água e óleo muito idêntica ao valor teórico.

Análises ao produto final

A viscosidade aparente do Y produzido industrialmente foi comparada com os valores registados aquando das produções laboratoriais.

O valor da viscosidade do produto final industrial não possibilita uma comparação com os valores laboratoriais devido à grande diferença das temperaturas de medição.

Foi ainda realizada uma análise à percentagem de alumínio no produto final, através do procedimento interno no anexo I.

Tabela 13 - Percentagem de alumínio no produto final de Y (produção industrial).

	% Alumínio
Emulsão Explosiva Y	X%
Valor teórico	X%
Diferença para o valor teórico	0%

Verificou-se que a percentagem de alumínio contida na sua constituição, correspondia exatamente ao valor teórico.

4.2.1.4.3 Testes para marcação CE

De forma a que o produto possa ser comercializado livremente no espaço europeu e por forma a eliminar eventuais falhas de desempenho são necessários realizar alguns testes. Foram realizadas as medições da massa volúmica de acordo com a norma europeia EN 13631-13 e a medição das velocidades de detonação de acordo com a norma europeia EN 13631-14.

Foram efetuadas três medições da massa volúmica do Y no copo calibrado A3 e respetiva temperatura.

Tabela 14 - Massa volúmica e temperatura de três amostras de Y.

Amostra	Massa Volúmica (gcm⁻³)	Temperatura (°C)
1	-	13,5
2	-	13,7
3	-	13,6

A metodologia seguida para a determinação da velocidade de detonação constou na realização de 3 VODs: a quente, a frio e à temperatura ambiente. As amostras foram previamente preparadas de forma a que a VOD fosse efetuada em tubos de ferro. As amostras para o teste a frio foram colocados na arca a -30 °C durante o período definido no método, e as amostras para a realização das VODs quente foram colocadas na estufa a 60 °C durante o período definido no método.



Figura 22 - Determinação da VOD em tubo de ferro.

Tabela 15 - VODs, temperatura ambiente e da amostra nos testes da marcação CE.

Amostra	Ambiente			Quente			Frio		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Temperatura ambiente (°C)	16	15,1	12,1	12,1	10,5	10	14,4	13,9	20,8
Temperatura amostra (°C)	15,4	15,3	13,5	45	53	53	-10,5	-20	-14,5
VOD (ms ⁻¹)	5465	5443	5480	5495	5416	5416	5422	5420	5408

As VODs registadas no Y não apresentam diferenças relevantes na amplitude de temperaturas testadas e verifica-se um valor bastante semelhante à VOD do S.

4.2.2 Emulsão explosiva Z

O S sendo sensível a detonadores, apresenta um código de classificação de perigosidade 1.1D, o que lhe confere características de elevada perigosidade, quanto ao transporte, armazenamento e manuseamento. Assim, foi sugerido o desenvolvimento de uma formulação insensível ao detonador (Z), com classificação 1.5D.

4.2.2.1 Formulação

A formulação usada no desenvolvimento do produto foi baseada na emulsão explosiva a granel E. Nesta formulação foram comparadas duas propriedades, o óleo usado e a massa volúmica. Esta formulação pode ser encontrada no anexo I.

4.2.2.2 Óleos

Na produção desta formulação foram preparadas diferentes matrizes, utilizando gasóleo, óleos minerais nafténicos e óleos minerais parafinicos. As propriedades dos combustíveis utilizados (ZA, ZB, ZC, ZD, ZE) encontram-se em anexo I.

Os óleos minerais testados apresentam pontos de inflamação superiores ao gasóleo o que torna o seu manuseamento mais seguro. O ponto de anilina é um indicativo da percentagem de aromáticos na composição de um produto, quando maior for a percentagem em aromáticos mais baixa a temperatura. Assim é possível confirmar que os óleos nafténicos apresentam maior teor em compostos aromáticos em relação aos parafinicos. A massa volúmica nos diferentes óleos

não apresenta diferenças significativas. As viscosidades dos óleos foram medidas experimentalmente seguindo o procedimento no anexo I.

4.2.2.3 Produção laboratorial

Inicialmente foram produzidas emulsões com massas volúmicas de W e W+0,05 gcm⁻³ onde foram medidas as viscosidades aparentes e respectivas temperaturas da matriz e produto final. Na tabela seguinte são apresentados os parâmetros medidos ao longo das produções.

Tabela 16 - Viscosidades aparentes medidas nas produções laboratoriais de Z.

		$\rho=W \text{ gcm}^{-3}$		$\rho=W+0,05 \text{ gcm}^{-3}$	
Matriz	μ óleo (cP)	μ matriz (cP)	T (°C)	μ matriz (cP)	T (°C)
ZA	6	22903	78,1	21920	80,7
ZB	22	41760	77,3	39800	81,2
ZC	4	18090	84,3	12513	81,1
ZD	22	44395	74,8	45920	78,2
ZE	8	25905	78,3	24033	84,7
		$\rho=W \text{ gcm}^{-3}$		$\rho=W+0,05 \text{ gcm}^{-3}$	
Produto Final	μ óleo (cP)	μ matriz (cP)	T (°C)	μ matriz (cP)	T (°C)
ZA	6	41580	8,7	36600	12,5
ZB	22	85000	8,8	64600	13,5
ZC	4	27300	8,7	23880	13,5
ZD	22	81600	8,9	78200	12,5
ZE	8	43800	8,7	39360	12,5
S	6	45500	9	45000	12,5

* valor original medido no viscosímetro analógico a 20 rpm e convertido a 10 rpm através do fator de conversão apresentado no anexo I.

Verifica-se uma grande interferência da viscosidade do óleo utilizado na viscosidade obtida na matriz e consequentemente no produto final. A opção por óleos mais viscosos, como o ZB e ZD, tem um impacto significativo na viscosidade do produto final. De realçar que o produto final com maior fluidez, foi conseguido na formulação constituída pelo combustível que apresenta menor viscosidade.

A viscosidade aparente dos produtos finais, contendo os óleos mais viscosos, foi medida com auxílio de um viscosímetro com maior amplitude. De forma a ser possível efetuar uma comparação das várias formulações foi medida a viscosidade a 10 e 20 rpm. Correlacionando os dois valores obtidos verifica-se que o valor de viscosidade a 10 rpm corresponde 1,7 vezes o valor a 20 rpm.

4.2.2.4 Microscópio

Durante a produção das diversas matrizes, foi retirado uma amostra de cada matriz para realizar uma análise microscópica ao tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho das partículas maior a estabilidade da emulsão.

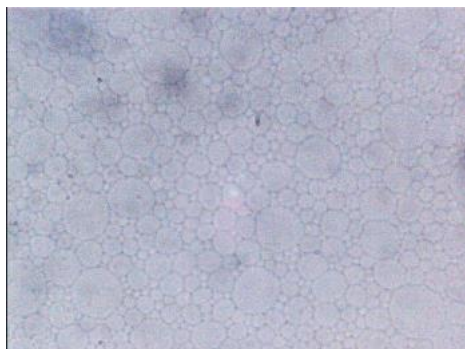


Figura 23 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZA com ampliação 50x.

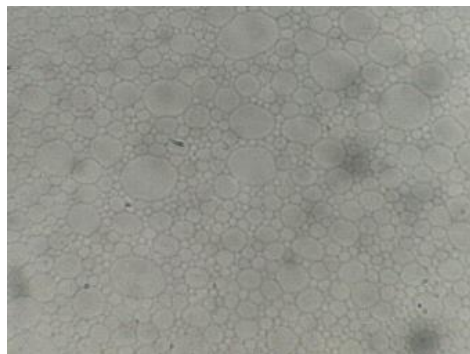


Figura 24 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZB com ampliação 50x.



Figura 25 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZC com ampliação 50x.

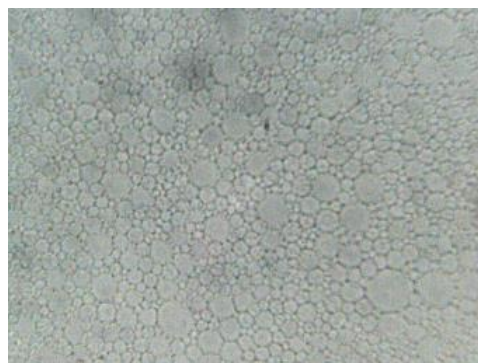


Figura 26 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZD com ampliação 50x.



Figura 27 - Imagem microscópica da matriz da formulação ZE com ampliação 50x.

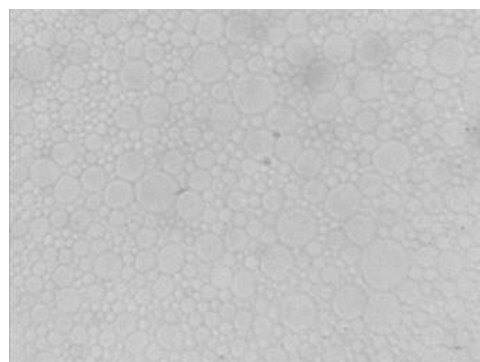


Figura 28 - Imagem microscópica da matriz do produto S com ampliação 50x.

Na comparação das matrizes das cinco formulações Z, não se observam diferenças significativas no tamanho das partículas. Posteriormente estas formulações foram ainda comparadas com matriz industrial S e não foram constatadas diferenças relevantes. Esta análise também permite afirmar que os métodos usados na produção de matriz no laboratório se aproximam bastante da produção industrial.

4.2.2.5 Teste de classificação 1.5

De forma a garantir que as formulações produzidas apresentam classificação 1.5, foram realizados testes de classificação 1.5, seguindo a metodologia descrita no procedimento interno em anexo I, a todas as formulações efetuadas e às diferentes massas volúmicas estudadas.

Nas figuras seguintes é possível verificar um exemplo de aplicação do teste no momento pré-detonação e pós-detonação.



Figura 29 - Montagem de teste 1.5 a uma formulação de Z.



Figura 30 - Resultado após detonação do detonador.

Na tabela seguinte, estão representadas as placas de testemunho após a realização dos testes.

Tabela 17 - Placas de testemunho das formulações Z após teste.

ρ (g/cm ³)	Placas de testemunho				
	ZA	ZB	ZC	ZD	ZE
1,23					
1,18					

A validação da classificação 1.5 é efetuada através da avaliação do aspeto físico da placa de testemunho. Se a placa se encontrar apenas deformada o explosivo terá uma classificação 1.5, caso a placa apresente algum corte a classificação não será validada. Nos testes realizados as placas de testemunho apresentam apenas ligeiras deformações, o que permite concluir que se reúnem as condições para a obtenção da classificação 1.5, para todas as formulações apresentadas.

4.2.2.6 VOD

Depois de garantida a classificação 1.5 do explosivo, foi necessário avaliar o seu desempenho. O desempenho do explosivo foi avaliado através da velocidade de detonação, onde foram comparadas VODs das formulações 1.5 com a VOD do explosivo S em tubos de PVC.

Como as formulações 1.5 são insensíveis ao detonador, a iniciação foi efetuada através de um reforçador. O reforçador usado foi uma formulação, sensível ao detonador e com grande poder energético.

Inicialmente foi efetuada uma detonação para cada formulação com massa volúmica de $W+0,05 \text{ gcm}^{-3}$ mas não foi possível determinar a velocidade de detonação. Nas figuras seguintes encontram-se representados os cartuchos preparados para a realização da detonação e restos de cartuchos resultantes de uma detonação incompleta.



Figura 12 31 - Cartuchos usados na determinação de VOD das formulações Z.



Figura 32 - Partes sobranes dos cartuchos após detonação incompleta.

Como se pode verificar, através dos resultados explicitados, o único cartucho que detonou completamente foi o cartucho da formulação de comparação, o explosivo S. Em ambas as formulações 1.5 apenas houve uma detonação parcial provocada pelo reforçador, o que demonstra a baixa sensibilidade do explosivo.

Seguidamente foram testadas as formulações com massa volúmica inferior, onde foram efetuadas duas detonações por formulação para obter as velocidades de detonação.

Na figura abaixo é possível verificar a zona que contem reforçador e a zona que contem a formulação Z.



Figura 33 – Cartucho com formulação Z com detonador aplicado.

Na tabela abaixo estão representadas as velocidades de detonação obtidas nas produções das formulações com massa volúmica $W \text{ gcm}^{-3}$.

Tabela 18 - VODs obtidas para as diferentes formulações Z comparativamente ao S.

VOD (ms^{-1})	ZA	ZB	ZC	ZD	ZE	S
1	5627	5239	5921	5393	5667	5259
2	5481	5452	5588	5412	5580	5375
Média	5554	5345	5754	5402	5624	5317

Ao analisar os resultados verifica-se que todas as formulações 1.5 (Z) apresentam velocidades de detonação superiores ao S.

Após realização de todos os testes pode afirmar-se que todos os óleos testados apresentam resultados positivos quando produzidos com uma massa volúmica de $W \text{ gcm}^{-3}$.

5. Conclusões

Dos quatro produtos objeto deste estudo, foi possível concluir:

Formulação Sísmica

No desenvolvimento da formulação sísmica proposta para estudo, constatou-se que nos emulsionantes testados (SMO e PIBSA), não revelam diferenças significativas em termos de VOD. No intervalo de massas volúmicas estudadas, foi possível concluir que com a utilização das microesferas de plástico, se atingem valores de VOD superiores, relativamente às microesferas de vidro. Do estudo efetuado é possível concluir que a formulação sísmica que mais se aproxima dos níveis de desempenho pré-requisitados, será obtida através da utilização de uma formulação de emulsão explosiva existente nas instalações com uma massa volúmica de $R-0,02 \text{ gcm}^{-3}$.

Emulsão encartuchada X

Dos estudos efetuados, para testar a aplicação de tampas, alternativas às atuais, a aplicar nas extremidades do produto explosivo X, constatou-se que as novas tampas de Silicone são também inertes à emulsão explosiva. Contudo o efeito de isolamento à água, quer nas tampas de Silicone, quer nas tampas de PVC, não se verificou eficaz. Do teste de permanência efetuado, conclui-se ainda que o explosivo, após um período de oito dias imerso em água, não evidencia alterações ao nível do seu desempenho. Foi também possível constatar que a iniciação do explosivo com recurso a cordão detonante de 5 g/m, não revelou diferenças significativas no desempenho do explosivo à temperatura ambiente, face ao cordão detonante de 6 g/m, anteriormente utilizado. Do teste do duplo tubo efetuado e no intervalo de massas volúmicas estudadas, é possível concluir que quanto maior a sensibilidade da emulsão, utilizada na produção do cartucho X, maior deformação/energia evidencia.

Em suma, podemos afirmar que com pequenas variações da sensibilidade do produto, originam alterações significativas no desempenho do explosivo.

Emulsão explosiva Y

Foram efetuados diversos testes, com o objetivo de aferir qual a formulação com características mais semelhantes (detonação e bombagem) à formulação S. Esta formulação deveria ter maior percentagem de água possível a incorporar na nova formulação, de forma a que permitisse obter maior retorno financeiro e assegurando a inibição da reação do solo reativo. Nos testes

preliminares laboratoriais, concluiu-se que seria possível incorporar até x % de água (formulação B), assegurando o mesmo desempenho do explosivo e sem um impacto significativo na viscosidade da emulsão. Através da realização de uma produção industrial do explosivo Y, com a formulação determinada, foi possível confirmar desempenho semelhante ao obtido na produção laboratorial. Foi ainda possível verificar que as VODs se mantêm inalteradas, no intervalo de temperaturas entre -20 e 53 °C. A produção industrial da nova formulação foi posteriormente aplicada num desmante subterrâneo em mina, e comparativamente ao produto S, obtiveram-se os mesmos resultados, quer a nível de bombagem, quer ao nível do resultado do desmante.

Emulsão explosiva Z

A partir dum produto já existente (S) e para utilização num sistema de bombagem diferente (bomba de pistão), foi proposta uma reformulação, por forma a garantir a alteração da classificação de risco de 1.1D para 1.5D, com incorporação de um combustível diferente em detrimento do combustível usado atualmente. Da avaliação efetuada, foi possível concluir que quanto maior a viscosidade aparente do combustível usado, também a viscosidade da matriz, e consequentemente, do produto final serão superiores. Através da observação microscópica de amostras de matriz produzidas laboratorialmente, concluiu-se que o tamanho das partículas da emulsão não é influenciado mediante a opção do combustível a utilizar (do universo dos combustíveis objeto deste estudo). Conclui-se também que os parâmetros usados na produção de matriz no laboratório (velocidade e tempo de agitação; misturador) reproduzem de forma fiável a produção industrial de matriz. Independentemente do combustível escolhido, conclui-se que todas as formulações produzidas apresentam classificação de risco pretendida (1.5D) e VOD (Desempenho) semelhantes, quando produzido com uma massa volúmica de $W \text{ gcm}^{-3}$. A escolha recai sobre o combustível x, tendo em conta os critérios, proximidade do fornecedor e ponto de inflamação. Em síntese, conclui-se que o produto explosivo Z, com a formulação e matérias primas escolhidas, apresenta os resultados pretendidos ao nível da sensibilidade e desempenho.

6. Trabalho futuro

Com o desenvolvimento do presente trabalho, foi possível identificar alguns domínios, cujos estudos futuros permitirão obter melhorias nos produtos e consequentemente oferecer maior qualidade e satisfação ao cliente.

Das situações identificadas, destacam-se:

- Necessidade de encontrar uma nova solução ou melhorar a existente, relativamente ao deficiente isolamento à água, pelas tampas que são colocadas nas extremidades do explosivo X.
- Realizar um estudo da influência dos parâmetros, velocidade e tempo de agitação na viscosidade do produto final, de forma a obter as propriedades pretendidas em cada produto e tendo em conta a sua aplicação.
- Relativamente à formulação do produto Z, sugere-se um estudo de impacto económico, com substituição total ou parcial do combustível usado, por forma a otimizar a relação qualidade/preço do produto.

7. Referências Bibliográficas

1. J. Goís, A. Galiza, A. Vieira, P. Bernardo, "*Manual Do Operador de Produtos Explosivos*". AP3E-ANIET; 2012.
2. P. Cooper, "*Explosives Engineering*". 1st ed. Chicester, England Wiley-VCH; 1996.
3. Orica. Explosives Technical Overview.
4. *Decreto-Lei N.º 19-A/2014, de 7 de Fevereiro.*; 2014. <https://dre.pt/application/-dir/pdf1s/2014/02/02701/0000201720.pdf>.
5. W. Xuguang. "*Emulsion Explosives*". 1st ed. Wiley-VSH; 1991.
6. T. F. Tadros. "*Emulsion Science and Technology: A General Introduction*". Wiley-VSH; 2009.
7. E. Bednarczyk, A. Maranda, J. Paszula, A. Papliński. "Studies of effect of aluminium powder on selected parameters of emulsion explosive sensitized with microballoons". CHEMIK 2016. 41-50.
8. Orica. Orica Mining Services. <http://www.oricamining-services.com/>. Acedido em 18 de março de 2017.

Anexo I – Resultados

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

Apêndice I – Procedimentos Internos

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)